

Quantenchemische Untersuchungen
zur
Rhodium-katalysierten Anti-Markovnikov-Aminierung
von Olefinen

DISSERTATION

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Nikolaus Fröhlich
aus Bochum

Marburg/Lahn 2002

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am: 25. 9. 2002

Erstgutachter:	Prof. Dr. G. Frenking
Zweitgutachter:	Prof. Dr. M. Beller
Tag der mündlichen Prüfung:	21. 10. 2002

Für Anna und MiDi

VORWORT

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1998 bis September 2002 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Anleitung von Prof. Dr. Gernot Frenking angefertigt. Ihm möchte ich sehr herzlich für die exzellenten Arbeitsbedingungen, die Möglichkeit zur selbständigen wissenschaftlichen Forschung sowie seine ständige Hilfs- und Gesprächsbereitschaft danken.

Prof. Matthias Beller und Dr. Christian Hartung danke ich herzlich für die fruchtbare Zusammenarbeit, ohne die Teile dieser Arbeit unmöglich gewesen wären.

Dr. Hans Martin Senn danke ich sowohl für die fachlichen Diskussionen als auch für die ‚technische Unterstützung‘ in Form einer Kopie seiner Dissertation und der Überlassung seiner Literaturlatenbank. Sie hat den Aufbau einer eigenen Datenbank wesentlich erleichtert. Schade, dass der versprochene Lohn einen so tragischen Verlauf nahm.

Den Mitarbeitern des Hochschulrechenzentrums in Marburg, insbesondere Herrn Gebhardt und Herrn Schröder danke ich für die unkomplizierte und reibungslose Zusammenarbeit und den exzellenten Service.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre, für Kuchen und die stete Offenheit sowohl für wissenschaftliche als auch für nichtwissenschaftliche Diskussionen. Von der ‚neuen Garde‘ seinen hier besonders Matthias Lein, Christoph Loschen, Karin Wichmann und Philipp Spuhler genannt, denen ich auch für die Übernahme der Korrektur von Teilen dieser Arbeit Dank schuldig bin. Stellvertretend für ‚die alte Garde‘ möchte ich Stefan Fau, Nicole Dölker, Thorsten Schneider, und Thomas Wagener namentlich erwähnen. Besonderen Dank schulde ich Michael Diedenhofen für die vielen Diskussionen innerhalb, wie außerhalb der Chemie. Hätte ich seine Warnungen zum Basissatz zwei Jahre früher erhört, wären mir so manche frustrierenden Momente erspart geblieben. Auch wäre ohne seine vielen ‚Programmchen‘ und Skripte vieles aus dieser Arbeit schwieriger und manches unmöglich gewesen.

Mein allergrößter Dank schließlich geht an Anna Hayer. Ihre Unterstützung, Aufmunterung und Verständnis hat wesentlichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit.

Nikolaus Fröhlich, im September 2002

INHALTSVERZEICHNIS

I.	Einleitung	1
II.	Theoretische Grundlagen	4
1.	Schrödinger-Gleichung	5
2.	Born-Oppenheimer-Approximation	8
3.	Methoden zur Energieberechnung	10
3.1.	Hartree-Fock-Methode	11
3.2.	Basissätze und Pseudopotentiale	14
3.3.	Korrelationsmethoden	17
3.3.1.	Møller-Plesset-Störungsrechnung	17
3.3.2.	Coupled-Cluster-Verfahren	19
3.4.	Dichtefunktionaltheorie	23
3.4.1.	Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie	24
3.4.2.	Kohn-Sham-Verfahren	25
3.4.3.	Austausch-Korrelationsfunktionale	28
3.4.4.	RI-Näherung	33
3.4.5.	Leistungsfähigkeit von DFT-Methoden	35
4.	Berechnung molekularer Eigenschaften	39
4.1.	Molekülgeometrie	39
4.2.	Schwingungsfrequenzen	43
4.3.	NMR-chemische Verschiebungen	44
5.	Berechnung thermodynamischer Daten	47
III.	Stand der Forschung	50
1.	Darstellung von Aminen	50
2.	Aminaddition an Olefine und Alkine	52
2.1.	Einführung	52
2.2.	Regiochemie der Addition	54
2.3.	Experimentell bekannte Reaktionen	56
2.3.1.	Basenkatalysierte Reaktionen	56
2.3.2.	Lanthanidkatalysierte Reaktionen	58
2.3.3.	Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen	60
2.4.	Theoretische Untersuchungen	86

IV. Fragestellungen und Methoden 92

1. Fragestellungen	92
2. Leitlinien zum Vorgehen	95
3. Arbeitsplan	96
4. Verwendete Methoden	98
4.1. Quantenchemische Methoden	98
4.2. Basissätze	99
4.3. Elektronischer Zustand	100
4.4. Lösungsmittelleffekte	100
5. Verwendete Software	101
6. Verwendete Hardware	102

V. Ergebnisse 103

1. Theoretische Vorarbeiten	104
1.1. Motivation	104
1.2. Verwandte Untersuchungen	104
1.3. Qualität von Geometriedaten	111
1.4. Qualität von Energiedaten	123
2. Thermodynamik der Nettoreaktion	133
2.1. Motivation	133
2.2. Verwandte Untersuchungen	134
2.3. Thermodynamik von Olefinaminierungen	135
2.4. Zusammenfassung	145
3. Komplexchemie kationischer Rh(I)-Verbindungen	146
3.1. Motivation und Vorgehen	146
3.2. Das Konzept der Ligandenaustauschenergie	148
3.3. Verwandte Untersuchungen	149
3.3.1. Kationische Rhodium-Komplexe	149
3.3.2. NMR-chemische Verschiebungen	151
3.4. Untersuchungen an Modellsystemen	152
3.4.1. Vierfach-koordinierte Modellkomplexe	154
3.4.2. Dreifach-koordinierte Modellkomplexe	161
3.4.3. Fünffach-koordinierte Rh(I)-Verbindungen	165
3.4.4. Styrol als Ligand	175

3.4.5. Inkrementsystem zur Berechnung von Ligandenaustauschenergien	189
3.5. Ligandenaustauschenergien und NMR-chemische Verschiebungen experimentell untersuchter Systeme	199
3.6. Modellierung experimentell untersuchter Komplexe ³	213
3.6.1. Motivation	213
3.6.2. Verwendung von Modellsystemen	214
3.6.3. Verwendung von Inkrementsystemen	217
3.7. Zusammenfassung	225
4. Mechanismus Rh-katalysierter Aminierungsreaktionen	228
4.1. Motivation und Vorgehen	228
4.2. Auswahl des Modellsystems	229
4.3. Benennung der Komplexe	233
4.4. Thermodynamischer Mechanismus	234
4.5. Kinetischer Mechanismus	238
4.5.1. Olefinaktivierung	238
4.5.2. Aminaktivierung	240
4.5.3. Produkteliminierung	256
4.6. Regiochemie der Aminierungsreaktion	267
4.7. Zusammenfassung und Ausblick	273
VI. Zusammenfassung	278
VII. Anhang	285
1. Abkürzungsverzeichnis	285
2. Basissätze und Pseudopotentiale	287
3. Berechnete Geometrien und Energien	296
VIII. Literaturverzeichnis	297

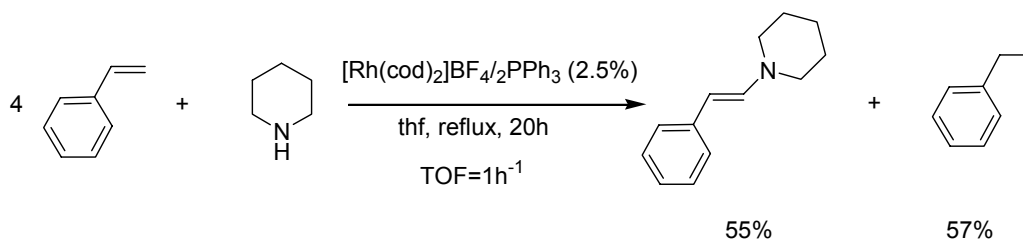
I. Einleitung

Angesichts des rasant steigenden Ressourcen- und Umweltverbrauchs der Industrieländer bei gleichzeitigem stetigen Bevölkerungswachstum in den weniger entwickelten Teilen der Welt gehört die Entwicklung ressourcenschonender Formen des Lebens und Wirtschaftens zu den zentralen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Die Erkenntnis, dass zur Bewältigung dieser Herausforderung neue Formen des Denkens und Handelns in allen Bereichen notwendig sind, hat unter dem Stichwort der ‚Nachhaltigkeit‘ auch die Aufmerksamkeit der Politik und der breiten Öffentlichkeit erreicht. In der Chemie ist für das Leitprinzip des umweltfreundlichen und ressourcenschonenden Arbeitens der Begriff der ‚green chemistry‘ geprägt worden[4,5], ein Themengebiet dem bereits eine eigene Zeitschrift gewidmet ist[6]. Unter ‚green chemistry‘ ist unter anderem das Bestreben zur Einsparung von Energie, giftigen Reagenzien und Lösungsmitteln sowie zur Vermeidung bzw. Reduzierung von Abfallstoffen zu verstehen. Das Prinzip der ‚Atomökonomie‘, also der Versuch, möglichst viele Atome der eingesetzten Edukte im gewünschten Produkt zu sammeln, kann als neues Paradigma der Synthese[7] aufgefasst werden, das den ressourcenschonenden Umgang bereits bei der Planung der Synthesesequenz berücksichtigt. Bei der Durchführung fällt oft der Katalyse eine entscheidende Rolle zu[8]. Sie bietet die Möglichkeit, durch neue oder selektivere Synthesemethoden unter milden Reaktionsbedingungen chemische Prozesse effizienter, sicherer und umweltfreundlicher durchzuführen. Die quantenchemische Untersuchung wiederum ist die wahrscheinlich ‚sauberste‘ Form der Erforschung einer Katalyse, da sie außer dem Strom für ihre Computer keinerlei Rohstoffe verbraucht und abgesehen von viel bedrucktem Papier auch keinen ‚Abfall‘ hinterlässt. Sie besitzt auch andere wichtige Vorteile, da sie es wie keine andere Untersuchungsmethode vermag, ins Innere einer Katalyse, nämlich in ihren Mechanismus, vorzudringen. Andererseits muss aber auch angemerkt werden, dass die quantenchemische Untersuchung von Reaktionsmechanismen unter einer Reihe von Schwierigkeiten leidet, die sowohl prinzipieller als auch technischer Art sein können. Einige dieser Schwierigkeiten werden in der vorliegenden Arbeit ausführlicher thematisiert.

Die Arbeit behandelt aber nicht hauptsächlich die Schwierigkeiten quantenchemischer Studien von Katalysen, sondern hat vielmehr Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Rh-katalysierten Aminierung

von Olefinen zum Thema. Die katalytische Veredelung von Olefinen spielt bei einer Vielzahl industrieller Prozesse eine bedeutende Rolle. Insbesondere katalytische C-C und C-H Bindungsknüpfungen, wie sie bei Hydrierungen, Hydroformylierungen oder Polymerisationen vorkommen, werden sowohl zum effizienten Aufbau von Feinchemikalien als auch zur Synthese von Bulkchemikalien eingesetzt[9,10]. Im Gegensatz dazu sind katalytische Knüpfungen von C-N Bindungen relativ selten[11-22]. Eine solche Katalyse ist aber auf Grund der enormen Bedeutung der Verbindungsklassen mit C-N Bindungen hochinteressant[23,24]. Die direkte Addition von Aminen an Olefine stellt den einfachsten und obendrein atomökonomischsten Weg zur Synthese aliphatischer Amine dar. Für diese Reaktion existiert jedoch nach wie vor keine allgemein anwendbare Methodik. Besonders die endständige Addition eines Amins an eine aliphatische Kohlenstoffkette, die sogenannte anti-Markovnikov-Aminierung, ist auch industriell hochinteressant, da sie linear funktionalisierte und damit biologisch besser abbaubare Produkte erzeugt. Die anti-Markovnikov-Addition von Wasser und Ammoniak an unfunktionalisierte Olefine wird daher auch zu den zehn größten Herausforderungen der Katalyse gezählt[25].

1995 fand Martin Eichberger in der Gruppe von Prof. Beller die erste übergangsmetallkatalysierte, intermolekulare anti-Markovnikov-Aminierung eines nicht-aktivierten Olefins[26].



Bei Verwendung bestimmter Amine wurde neben der im Schema gezeigten oxidativen Aminierung auch das Produkt der Hydroaminierung gefunden. In einer ersten Promotionsarbeit wurde die Anwendungsbreite der neuen Reaktion systematisch untersucht[27]. Man fand heraus, dass die Katalyse im wesentlichen auf aromatisch substituierte Olefine (Styrole, Vinylpyridine, Vinylnaphthaline) beschränkt ist. Die Ursache hierfür liegt ebenso im Dunkeln wie die Frage nach der Herkunft der ungewöhnlichen Regiochemie der Addition. Weitere große Fortschritte lassen sich erst bei Kenntnis des Mechanismus der Reaktion erwarten. Es bietet sich daher an, die experimentellen Untersuchungen durch theoretische Berechnungen zu

ergänzen. Daher wurde eine Kooperation zwischen der experimentellen Arbeitsgruppe von Prof. Beller und der theoretischen Gruppe von Prof. Frenking angestrebt. Die vorliegende Arbeit umfasst das Ergebnis der theoretischen Studien. Der experimentelle Teil wurde von Dr. Christian Hartung durchgeführt und ist in seiner Dissertation[28] dokumentiert.

Die Arbeit gliedert sich in sechs Teile: nach diesem Einleitungsteil werden in Teil II die verwendeten quantenchemischen Verfahren erläutert. Der Teil richtet sich dabei weniger an den quantenmechanisch versierten Experten als an den interessierten Chemiker im allgemeinen. Entsprechend steht nicht die mathematisch-formale Vollständigkeit im Vordergrund, sondern es soll vielmehr ein Verständnis für den ‚roten Faden‘ in der Quantenchemie vermittelt werden, der sich ausgehend von den elementaren physikalischen Axiomen bis hin zu den allgemein verwendeten Methoden spannt. Jedem vorgestellten Verfahren ist außerdem ein Absatz beigefügt, der über die Genauigkeit und die Grenzen des Verfahrens informiert. Ziel dieses Absatzes ist es, dem quantenchemisch interessierten Leser eine erste Abschätzung an die Hand zu geben, um die Eignung einer quantenchemischen Methode zur Untersuchung eines speziellen Problems – auch außerhalb dieser Arbeit – einschätzen zu können. Im Teil III schließlich wird eine Einführung in das Themengebiet der Aminierungsreaktionen gegeben. Der Fokus dieses Teils liegt auf der Addition von Aminen an Olefine. Leitlinie und Schwerpunkt der Präsentation sind die mechanistischen Erkenntnisse zu den vorgestellten Reaktionen. In Teil IV schließlich werden die Fragestellungen der Arbeit entwickelt und das gewählte Vorgehen wird begründet. Außerdem finden sich hier die technischen Details zu den Berechnungen, die im nachfolgenden Ergebnisteil V zusammengefasst sind. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse in Teil VI schließt die Arbeit ab.

II. Theoretische Grundlagen

So lange also noch für die chymischen Wirkungen der Materien auf einander kein Begriff aufgefunden wird, der sich konstruieren lässt, d.i. kein Gesetz der Annäherung oder Entfernung der Teile angeben lässt, nach welchem etwa in Proportion ihrer Dichtigkeiten u. d. g. ihre Bewegungen samt ihrer Folgen sich im Raume a priori anschaulich machen und darstellen lassen (eine Forderung, die schwerlich jemals erfüllt werden wird), so kann Chymie nichts mehr als systematische Kunst, oder Experimentallehre, niemals aber eigentliche Wissenschaft werden, weil die Prinzipien derselben bloss empirisch sind und keine Darstellung a priori in der Anschauung erlauben, folglich die Grundsätze chymischer Erscheinungen ihrer Möglichkeit nach nicht im mindesten begrifflichmachen, weil sie der Anwendung der Mathematik unfähig sind.

(Immanuel Kant, Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft, 1786)

Dieses Kapitel beschreibt die Grundlagen der quantenchemischen Verfahren, die in dieser Arbeit Anwendung finden. Ziel ist es, einen ‚roten Faden‘ zu spannen, der ausgehend von den mathematischen Grundannahmen der Quantenchemie bis hin zu den in dieser Arbeit verwendeten Methoden reicht. Dem quantenchemisch interessierten Laien soll es dadurch ermöglicht werden, die gemeinsamen Ursprünge der verwendeten Verfahren zu sehen, die für die Entwicklung der Verfahren notwendigen Näherungen zu erkennen und daraus ein Gefühl für die Qualität und die Grenzen der Methoden zu erhalten. Daher wird zu jeder beschriebenen Methode auch kurz auf ihre Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen eingegangen. Die mathematische Vollständigkeit steht dabei nicht im Vordergrund. Hierzu sei auf die einschlägigen Lehrbücher [29-36], sowie auf die an den jeweiligen Stellen zitierte Originalliteratur verwiesen.

Ob die seit wenigen Jahrzehnten mögliche Symbiose aus physikalisch-mathematisch fundierten Berechnungen und ‚Experimentalkunst‘ Herrn Kant heutzutage dazu veranlasst hätte, der Chemie den Ritterschlag zu einer ‚eigentlichen Wissenschaft‘ zu erteilen wird in diesem Kapitel jedoch nicht thematisiert. Darüber zu urteilen sei dem Leser selbst überlassen.

1. Schrödinger-Gleichung

Die moderne Quantenmechanik fußt auf wenigen, sehr allgemeinen Grundannahmen (Axiomen). Diese Grundannahmen beziehen sich einerseits auf allgemeine, naturwissenschaftliche Forderungen zur Äquivalenz von Beobachtungen¹, andererseits auf fundamentale physikalische Grundprinzipien, die aus einigen elementaren Experimenten gewonnen wurden[37]. Dazu gehört beispielsweise der Welle-Teilchen-Dualismus aus den Beugungsexperimenten von Elektronenstrahlen am Spalt oder die Energiequantelung aus den Absorptionsbanden von H-Atomen. In der *nicht-relativistischen* Formulierung der Quantenmechanik finden diese Beobachtungen und Annahmen in fünf Postulaten ihren mathematisch formulierten Niederschlag, welche, stark verkürzt, folgenden Inhalt haben:

1. Der Zustand eines quantenmechanischen Systems (Quantensystems) ist durch eine Zustandsfunktion $|\Psi\rangle$ vollständig beschrieben. Mathematisch ist $|\Psi\rangle$ ein normierter Vektor eines separablen Hilbertraums \mathbf{H} . Das Integral $\langle\Psi|\Psi\rangle = \int \Psi^* \Psi dv$ kann als Wahrscheinlichkeitsdichte aufgefasst werden.
2. Jede physikalisch beobachtbare Messgröße (Observable) ist durch einen linearen, selbstadjungierten Operator \hat{O} beschreibbar, der den Hilbertraum \mathbf{H} auf sich selbst abbildet. Die Menge der diskreten Eigenwerte o_i des Operators bildet die Menge aller möglichen Messwerte der Observablen, d.h. alle physikalisch messbaren Größen sind gequantelt. Die Messung der physikalischen Größe O an einem System im Zustand $|\Psi\rangle$ überführt das System in den Zustand $\hat{O}|\Psi\rangle$; der durchschnittliche Messwert einer Messung von O am System im Zustand Ψ wird aus dem Skalarprodukt $\langle\Psi|\hat{O}|\Psi\rangle = \int \Psi^* \hat{O} \Psi dv$ gewonnen.
3. Jedem Quantensystem kann eindeutig eine Spinquantenzahl, eine Masse und ein Energieoperator \hat{H} (Hamiltonoperator) zugeordnet werden. Der zeitliche Verlauf abgeschlossener Quantensysteme ist durch die zeitabhängige Schrödingergleichung[38]

¹ Gemeint ist hiermit, dass die Beobachtungen verschiedener Beobachter äquivalent, also durch eine invertierbare Umwandlungsvorschrift ineinander überführbar sind, sofern sie gleichzeitig dasselbe oder zu unterschiedlichen Zeitpunkten gleich präparierte Systeme beobachten. Umgangssprachlich könnte man dies mit dem Begriff der ‚Reproduzierbarkeit‘ von Experimenten zusammenfassen.

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1)$$

gegeben. Für Systeme, die keinen, oder nur zeitlich konstanten äußeren Feldern unterliegen, kann die zeitabhängige Schrödingergleichung in eine zeitunabhängige Eigenwertgleichung umgeformt werden:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (2)$$

4. Zusammengesetzte Quantensysteme (z.B. Moleküle) können durch mathematische Vorschriften zur Zusammenfassung von Quantensystemen und deren Operatoren aus elementaren Quantensystemen (z.B. Atomkernen, Elektronen) aufgebaut werden.
5. Elementarteilchen mit gleicher Masse, gleicher Spinquantenzahl und gleichem magnetischen Moment sind nicht unterscheidbar. Die Zustandsfunktion eines Quantensystems aus mehreren ununterscheidbaren Elementarteilchen muss bezüglich der Vertauschung der Koordinaten der Elementarteilchen bestimmten Symmetrieeigenschaften gehorchen (erweitertes Pauli-Prinzip).

Der Hamiltonoperator \hat{H} , also der Operator für die Energie eines Moleküls im feldfreien Vakuum, welches aus M Kernen und N Elektronen besteht, ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta > \alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha}^M \sum_i^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_j^N \sum_{i > j}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ = & T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \end{aligned} \quad (3)$$

Hierbei bezeichnen M_{α} und Z_{α} die Masse bzw. die Kernladung des Kernels α , $R_{\alpha\beta}$ bzw. r_{ij} der Abstand zwischen den Kernen α und β bzw. den Elektronen i und j . Die einzelnen Beiträge können der kinetischen Energie der Kerne und der Elektronen (T_N und T_e), der potentiellen Energie der Kern-Kern und der Elektronen-Elektronen Abstoßung (V_{NN} und V_{ee}) sowie der Kern-Elektronen Anziehung (V_{Ne}) zugeordnet werden.

Konsequenzen

Dieser kurzen Abhandlung lassen sich bereits drei Einschränkungen und Probleme der beschriebenen Quantenmechanik entnehmen:

1. Ihr liegt eine nicht-relativistische Betrachtung zu Grunde, d.h. relativistische Effekte werden vernachlässigt. Die Vernachlässigung der Relativistik ist für die leichteren Elemente des Periodensystems sicherlich gerechtfertigt, da die Elektronengeschwindigkeit nur wenige

Prozent der Lichtgeschwindigkeit beträgt. Für die schwereren Kerne wird die Annahme aber zunehmend fragwürdig. Wie man die theoretischen Methoden, die auf dieser nicht-relativistischen Quantenmechanik aufbauen, durch einen praktikablen Trick dennoch dazu nutzen kann, zumindest einige wesentliche Eigenschaften von Verbindungen schwerer Elemente korrekt zu beschreiben ist im Kapitel 3.2 erläutert.

2. Aus der Summationen in den Termen V_{NN} und V_{ee} und V_{Ne} kann man ersehen, dass jedes Partikel, egal ob Kern oder Elektron mit jedem anderen Partikel über eine Abstandsfunktion (Coulombpotential) wechselwirkt. Dies bedeutet, dass die Bewegung jedes Partikels zu jedem Zeitpunkt mit den Bewegungen aller anderen Partikel gekoppelt (korreliert) ist. Derartige Probleme sind auch in der klassischen Mechanik bekannt, z.B. bei der Berechnung der Planetenbahnen unseres Sonnensystems (Mehrkörperproblem). Von diesem Problemtypus ist mathematisch bewiesen, dass ihre Lösung, mit Ausnahme des Zweikörperproblems, zwar beliebig genau näherbar ist, von Spezialfällen abgesehen aber nicht exakt angegeben werden kann. Ähnlich verhält es sich auch mit der Lösung der Schrödingergleichung für Moleküle: für das Zweikörperproblem (Wasserstoffatom) ist sie exakt bekannt, für alle anderen Systeme kann man nur Näherungen angeben.
3. Wegen der Kopplung jedes Partikels mit jedem anderen steigt die Anzahl der Terme im Hamiltonoperator quadratisch mit der Anzahl der Partikel. Sofern keine weiteren Näherungen gemacht werden, muss der Aufwand für die Auswertung eines Energieausdrucks folglich mindestens mit der zweiten Potenz der Systemgröße wachsen. In der Praxis eingesetzte Näherungsverfahren erreichen dieses ‚optimale‘ Skalierungsverhalten in der Regel nicht: ihr Aufwand skaliert vielmehr zur dritten bis siebten Potenz mit der Systemgröße, was der Berechenbarkeit großer Systeme rasch Grenzen setzt. Es existieren aber bereits Verfahren, die durch geschickte Näherungen das quadratische Skalierungsverhalten des Hamiltonoperators umgehen können[39,40]. Diese Verfahren werden allgemein als zukunftsweisend angesehen[41-43] – allerdings ist der Mehraufwand für die eingebrachten Näherungen so groß, dass das erreichte lineare Skalierungsverhalten mit der Systemgröße erst bei sehr großen Systemen Vorteile bringt. Systeme dieser Größe sind jedoch wegen der begrenzten Leistungsfähigkeit der heutigen Computer selbst mit ‚Linear Scaling‘ Methoden derzeit (noch) nicht effizient berechenbar.

2. Born-Oppenheimer-Approximation

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt angedeutet, ist der Hamiltonoperator und die damit verbunden die Schrödingergleichung extrem komplex. Zu ihrer Lösung müssen also Vereinfachungen gemacht werden. Die naheliegendste Näherung besteht in der getrennten Behandlung der Kernbewegungen (Molekültranslationen, -rotationen und -schwingungen) einerseits und Elektronenbewegungen andererseits. Diese Trennung wird von den Chemikern seit jeher intuitiv durchgeführt: schließlich werden die spektroskopisch messbaren Ausdrücke dieser Bewegungstypen – Rotations-/Schwingungsspektren einerseits und Elektronenspektren andererseits – seit jeher zwar als gekoppelte, jedoch eindeutig unterscheidbare Phänomene wahrgenommen.

Physikalisch anschaulich begründen lässt sich diese Näherung, die auf einen Vorschlag von Born und Oppenheimer[44] zurückgeht, durch die stark unterschiedlichen Massen von Kernen und Elektronen: Da die Masse von Kernen um 4 bis 7 Zehnerpotenzen größer ist als die der Elektronen, werden sich Kerne sehr viel langsamer bewegen als Elektronen. Dadurch werden Elektronen die Kerne in guter Näherung als ruhend wahrnehmen, während umgekehrt die Kerne Elektronen nur als über den Raum ‚verschmiertes‘ gemitteltes elektrostatisches Potential spüren. Es ist daher gerechtfertigt, zunächst die Schrödingergleichung für die Elektronen bei festgehaltenen Kernpositionen („Clamped Nucleus“) zu lösen, und anschließend die Schrödingergleichung für die Kerne zu berechnen, wobei die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung als Potential in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten eingeht. Etwas mathematischer formuliert bedeutet dies, dass man zunächst eine elektronische Schrödingergleichung mit dem elektronischen Hamiltonoperator $\hat{H}_e(R)$ zu lösen hat, der parametrisch von den Kernkoordinaten R abhängt:

$$\hat{H}_e(R)\psi_e(r, R) = E_e(R)\psi_e(r, R) \quad (4)$$

$\hat{H}_e(R)$ ist

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (5)$$

Durch die Abhängigkeit von $\hat{H}_e(R)$ von den Kernkoordinaten wird die elektronische Wellenfunktion $\psi_e(r)$ und die elektronische Energie E_e

parametrisch von den Kernkoordinaten abhängig. Hat man eine Lösung für die elektronische Energie erhalten, so kann man die Schrödingergleichung für die Kernbewegung lösen:

$$(\hat{T}_N + E_e(R))\psi_{Ni}(R) = E_{tot}\psi_{Ni} \quad (6)$$

Gleichung (6) bildet die Grundlage für alle Verfahren, die die Bewegung der Kerne zum Gegenstand haben, also z.B. die Berechnung von Rotations- oder Schwingungsspektren. Die elektronische Energie $E_e(R)$ – also die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (4) – hat hierbei die Form eines Potentials, das die Kernkoordinaten R als Parameter trägt. Man kann diese Potential numerisch auswerten, indem man die elektronische Schrödingergleichung für verschiedene Kernkoordinaten R löst und in

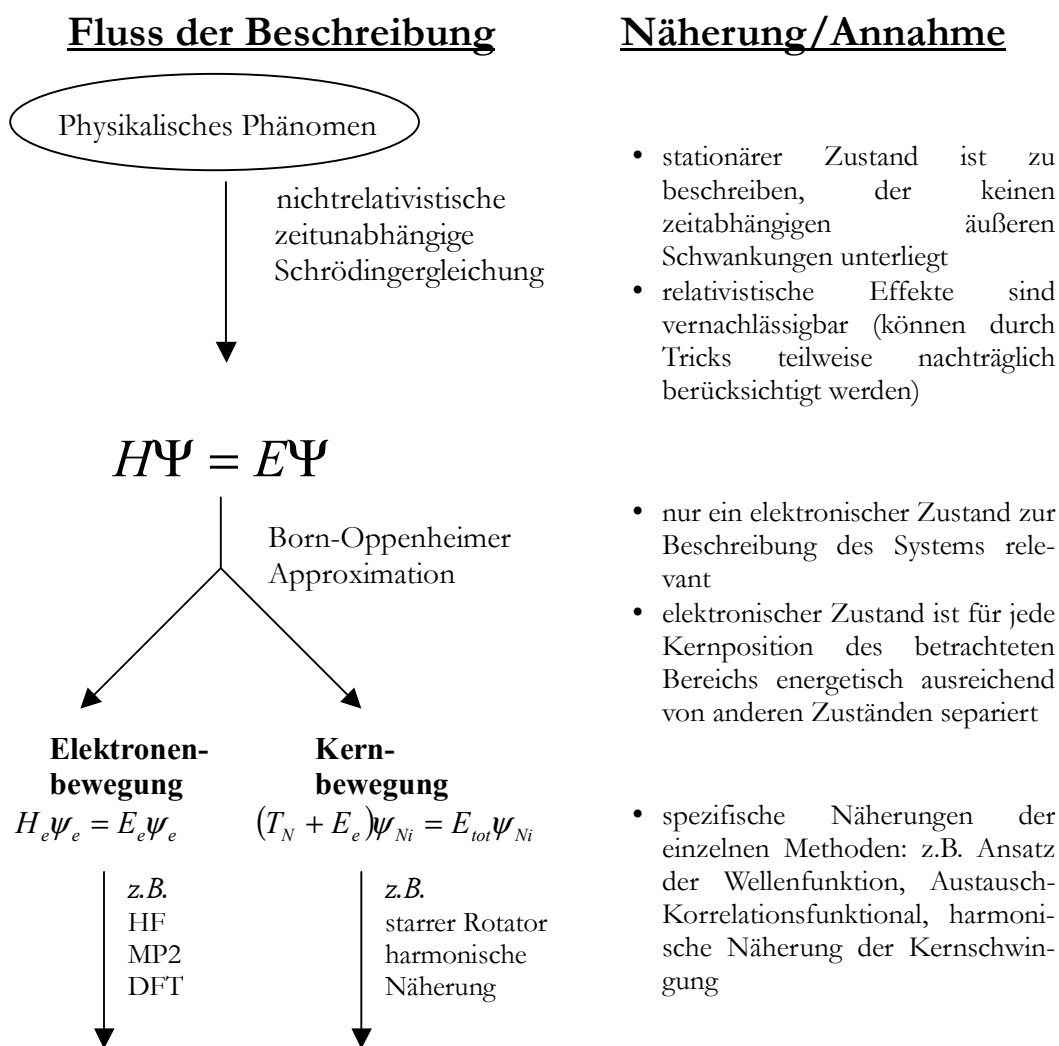


Abbildung 1: Gemeinsame Basis aller gängigen quantenchemischen Verfahren.

Gleichung (6) einsetzt. Oft wird man aber für $E_e(R)$ eine einfache Potentialfunktion etwa ein harmonisches oder ein Morse-Potential verwenden.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass durch Anwendung der Born-Oppenheimer-Approximation das ursprünglich eng gekoppelte Problem, die exakte, nicht-relativistische Schrödingergleichung (2) zu lösen, in zwei separat behandelbare Teilprobleme aufgespalten wurde. Diese Teilprobleme bestehen in der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (4) und - je nach Fragestellung daran anschließend - die der Kerne (6). Da die Gleichungen (4) und (6) immer noch sehr komplex sind, werden zu Ihrer Lösung weitere Vereinfachungen gemacht, die sich von Methode zu Methode unterscheiden. Kapitel 3 geht auf die Verfahren zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (4) ein, während Kapitel 4 eine Anwendung zeigt, in der die Schrödingergleichung der Kerne (6) näherungsweise gelöst wird. Allen Verfahren gemeinsam sind die Näherungen und Annahmen, die bis zur Einführung der Born-Oppenheimer-Approximation gemacht wurden. Sie sind der Übersicht halber noch einmal in Abbildung 1 zusammengefasst.

Die Born-Oppenheimer-Approximation gilt im Regelfall als robuste und sehr genaue Näherung. So beträgt der Fehler bei der Berechnung des Wassermoleküls lediglich 0.0028 Hartree, was weniger als 0.04‰ der Gesamtenergie ausmacht.[45] Ungenauigkeiten sind nur dann zu erwarten, wenn sich bei einer gegebenen Anordnung der Kerne zwei Lösungen der elektronischen Schrödingergleichung energetisch sehr nahe kommen, d.h. wenn eine minimale Änderung der Kernpositionen einen Wechsel des elektronischen Zustands zur Folge hat. Dies ist in der Nähe von Durchdringungspunkten zweier Energiehyperflächen der Fall.

3. Methoden zur Energieberechnung

In diesem Kapitel werden einige Verfahren vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit zur Berechnung der Elektronischen Schrödingergleichung (4) zum Einsatz kommen. Zusätzlich wird die Hartree-Fock- Methode vorgestellt, da sie das Fundament bildet, auf der eine Vielzahl quantenchemischer Verfahren aufbauen.

Wie bereits in Kapitel 1 erläutert, ist die exakte analytische Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (4) für Systeme mit mehr als einem

Elektron nicht bekannt. Zur Berechnung von Mehrelektronensystemen müssen folglich Näherungsverfahren verwendet werden. Für ihre Entwicklung ist es naheliegend, sich auf Erkenntnisse aus dem analytisch exakt bekannten Eielektronenmodell zu stützen und zu versuchen, diese auf Mehrelektronensysteme zu übertragen. So kann man sich die Entstehung der Hilfsmittel der *Eielektronenwellenfunktion* (Orbital) und des Aufbaus eines Mehrelektronensystems aus der *Zusammenstellung mehrerer Eielektronenwellenfunktionen* (Konfiguration) verständlich machen. Dass die Wellenfunktion eines Mehrelektronensystems eine Kombination isolierbarer Eielektronenwellenfunktionen ist, widerspricht der Forderung des Hamiltonoperators nach einer starken Kopplung der Elektronen. Dieser Widerspruch ist aber gewollt, macht er doch Mehrelektronensysteme vorstellbar und berechenbar.

Orbitale gehören heutzutage zum Standardrepertoire, mit dem sich jeder Chemiker die elektronische Struktur von Atomen und Molekülen begreiflich macht. Ihr Nutzen für die Interpretation von elektronischen Strukturen ist unbestritten. In gewissen Grenzen kann man einigen dieser Orbitale sogar eine physikalische Bedeutung zuordnen. Man sollte sich bei ihrer Verwendung aber darüber im Klaren sein, dass sie keine *physikalische Realität* sind, sondern ein *mathematisches Konstrukt*, das aus der Welt der nicht-wechselwirkenden Elektronen entlehnt ist. Entsprechend wird das Bild von Orbitalen und Konfigurationen bei den *ab initio* Verfahren immer verschwommener, je stärker man die Elektronen korreliert d.h. je stärker man sich der exakten elektronischen Wellenfunktion nähert. Orbitale und Konfigurationen sind ein wichtiges Hilfsmittel zur Berechnung und Interpretation von Mehrelektronensystemen. Sie sind aber keine physikalische Observable wie die Energie, ein Spektrum oder ein Dipolmoment und können daher experimentell auch nicht beobachtet werden.

3.1. Hartree-Fock-Methode

In der Hartree-Fock-Methode[46-48] wird der im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung und unter Vernachlässigung relativistischer Effekte exakte elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_e aus Gleichung (5) verwendet. Als Gesamtwellenfunktion des N-Elektronensystems wird eine Slaterdeterminante aus n Spinorbitalen angesetzt:

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = (N!)^{-1/2} \cdot \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \cdots & \cdots & \phi_n(r_1) \\ \vdots & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \cdots & \cdots & \phi_n(r_N) \end{vmatrix} \quad (7)$$

Eine Slaterdeterminante ist vorstellbar als die Zusammenstellung von Einelektronenwellenfunktionen (Orbitalen), die das Pauli-Antisymmetrieprinzip (Postulat 5, Seite 6) erfüllt. Die Orbitale werden im Verlauf des Verfahrens so optimiert, dass die Energie der Slaterdeterminante minimal wird. Bedingt durch den dabei gewählten mathematischen Formalismus erstrecken sich die erhaltenen Orbitale über das ganze Molekül. Obwohl die Hartree-Fock-Methode an keiner Stelle explizite Einschränkungen bei der Berechnung der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung macht, beinhaltet der *Ansatz der Wellenfunktion* als eine Slaterdeterminante von Einelektronenfunktionen die Betrachtung der Elektronen als isolierte, unkorrelierte Teilchen, die sich im elektrostatischen Feld der Kerne und der restlichen Elektronen bewegen.

Mathematisch wird bei der Hartree-Fock-Methode wie folgt vorgegangen:

Einsetzen von (7) in (4) liefert einen Ausdruck für die elektronische Energie E_{HF} in der Hartree-Fock-Näherung, der durch Variation der Spinorbitale ϕ_i im Sinne eines Variationsverfahrens minimiert werden kann [29,30]. Man gelangt so zu einem Satz Einelektronen-Fock-Gleichungen

$$\hat{F}(r_1)\phi_i(r_1) = \varepsilon_i \phi_i(r_1) \quad (8)$$

Die Fock-Gleichungen stellen (Pseudo-)Eigenwertprobleme dar, wobei die Spinorbitale ϕ_i Eigenvektoren zum Orbitalenergie-Eigenwert ε_i ein und desselben Fock-Operators sind. Der Fock-Operator besitzt die Form

$$\hat{F}(r_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + V^{\text{HF}}(r_1) \quad (9)$$

Der Term $V^{\text{HF}}(r_1)$ beschreibt die Wechselwirkungen des betrachteten Elektrons r_1 mit den anderen Elektronen als Potential dieses Elektrons im *gemittelten*, elektrostatischen Feld der übrigen Elektronen. Die korrelierte Bewegung zweier geladener Partikel, die sich aufgrund ihrer Coulomb Abstoßung zu jedem Zeitpunkt statt nur im zeitlichen Mittel maximal weit voneinander entfernen, geht im Hartree-Fock-Ansatz verloren. Eine Überschätzung der Elektronen-Elektronen-Abstoßungsenergie ist die Folge. Auf Grund des Pauli-Prinzips sind die Elektronen gleichen Spins dennoch über das ‚Fermi Loch‘ korreliert.

Da das elektrostatische Feld der Elektronen im Wechselwirkungsoperator $V^{HF}(r_i)$ durch die Spin-Orbitale ϕ_i aus Gleichung (8) charakterisiert wird, muss der Fock-Operator seine eigenen Eigenfunktionen enthalten. Eine Lösung der Fock-Gleichungen (8) kann somit nur iterativ erfolgen: Mit einem geratenen Satz von Spinorbitalen baut man den Fock-Operator auf und löst die Fock-Gleichungen. Aus den als Eigenfunktionen erhaltenen, verbesserten Spinorbitalen baut man einen neuen Fock-Operator auf und löst die Fock-Gleichungen erneut. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis sich die Spinorbitale ϕ_i und Orbitalenergien ε_i von einem Zyklus zum nächsten nur noch unwesentlich verändern.

Da eine numerische Berechnung der Spinorbitale für molekulare Systeme nicht praktikabel ist, wird zu ihrer Beschreibung auf den auf Roothaan und Hall[49,50] zurückgehenden Ansatz der ‚Linear Combination of Atomic Orbitals‘ (LCAO) zurückgegriffen: die Molekülorbitale ϕ_i werden als Linearkombination von Basisfunktionen $\{\chi_i\}$ entwickelt, die in der Regel an den einzelnen Atomen zentriert sind:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (10)$$

Auf diese Weise werden die Fock-Gleichungen (8) in ein Matrixeigenwertproblem überführt:

$$FC = SCE \quad (11)$$

F ist die Matrix-Darstellung des Fock-Operators in der gewählten Basis $\{\chi_s\}$, S die Überlappungsmatrix der Basisfunktionen, C die Koeffizientenmatrix, die gemäß Gleichung (10) die Molekülorbitale aus den Atomorbitalen aufbaut und E die Diagonalmatrix der Orbitalenergien. Diese Gleichung lässt sich nun durch Orthogonalisierung der Basis und anschließender Diagonalisierung der Fock-Matrix, also rein mit den Mitteln der Matrixalgebra, lösen. Die so erhaltenen Molekülorbitale stellen bedingt durch den LCAO-Ansatz eine Näherung an die Hartree-Fock-Molekülorbitale dar, deren Qualität von der Größe der gewählten Basis und der Qualität der einzelnen Basisfunktionen abhängt.

Die Hartree-Fock(HF)-Methode entwickelt ihre besonderen Stärken bei der Berechnung der Grundzustände typischer organischer Verbindungen[51,52]. Auch bei der Geometrieoptimierung von Molekülen mit frühen Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen liefert die HF-Methode in Verbindung mit Pseudopotentialen noch gute Resultate[53]. Für Übergangsmetallverbindun-

gen mit Metallzentren in niedrigen Oxidationsstufen hingegen werden meist zu lange Metall-Ligandbindungen und zu geringe Bindungsenergien beobachtet[53]. Zur Berechnung später Übergangsmetallverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, hat sich die HF-Methode nicht bewährt[54-56]. Insgesamt tendiert die Methode dazu, Zustände höherer Multiplizität zu favorisieren, da Elektronen parallelen Spins über das ‚Fermi Loch‘ korreliert sind, während gepaarte Elektronen als unkorreliert behandelt werden. Metall-Ligandbindungen werden tendenziell zu ionisch berechnet.

3.2. Basissätze und Pseudopotentiale

Über den Roothaan-Hall LCAO Ansatz (10) wurden Hilfsfunktionen, sogenannte Basisfunktionen, in die Berechnung eingeführt, die zur Beschreibung der räumlichen Ausdehnung der Molekülorbitale notwendig sind. Zwei Typen von Funktionen haben sich in der Praxis als Basisfunktionen bewährt: Slaterfunktionen als der exaktere Funktionstyp und Gaußfunktionen als die in der Praxis leichter anwendbare Variante. Slaterfunktionen (Slater Type Orbitals, STOs) haben die allgemeine Form:

$$\chi^{STO}(\zeta, r) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l(\theta, \phi) \quad (12)$$

wobei n die Hauptquantenzahl des Orbitals, N ein Normierungsfaktor und $Y_l(\theta, \phi)$ die Kugelflächenfunktion mit der Nebenquantenzahl l und der magnetischen Quantenzahl m ist. (Kartesische) Gaußfunktionen (Gaussian Type Orbitals, GTOs) haben die allgemeine Form:

$$\chi^{GTO}(\alpha, r) = N x^i y^j z^k e^{-\xi r^2} \quad (13)$$

Sie hängen nicht von der Hauptquantenzahl n ab, aber über die Beziehung $i+j+k=l$ von der Nebenquantenzahl l . Gaußfunktionen haben den Vorteil, dass sie die Berechnung der Zweielektronenintegrale, die bei der Berechnung der Elektronen-Elektronenwechselwirkung auftreten, stark vereinfachen, weshalb sie in gewöhnlichen ab initio Berechnungen ausschließlich Verwendung finden. Sie haben allerdings den Nachteil, dass sie im Gegensatz zu Slaterfunktionen das falsche Verhalten in Kernnähe aufweisen. Deshalb nähert man häufig Slaterfunktionen durch eine Linearkombination einzelner, sogenannter ‚primitiver‘ Gaußfunktionen an, die sich nur in ihrem Exponenten ξ unterscheiden. Man spricht dann von kontrahierten Gaußfunktionen.

Die Qualität einer Basis offenbart sich in erster Linie in der Anzahl der kontrahierten Gaußfunktionen pro Atomorbital. Verwendet man pro Orbital eine kontrahierte Gaußfunktion, so spricht man von einer minimalen Basis, bei zwei Funktionen spricht man von einer double- ξ -Basis, bei drei Funktionen von einer triple- ξ -Basis usw.. Für Elemente der höheren Perioden werden im allgemeinen sogenannte ‚split-valence‘ Basissätze verwendet, bei denen die Atomorbitale des Rumpfes mit nur jeweils einer, die Valenzorbitale aber mit mehreren kontrahierten Gaußfunktionen beschrieben werden.

Populäre Basissätze sind beispielsweise die Basissatzfamilie von Pople und Mitarbeitern[57-61] (3-21G, 4-31G, 6-31G), einer split-valence Basis, deren Namen sich nach der Anzahl an primitiven Gaußfunktionen pro kontrahierter Funktion im Rumpf (erste Ziffer) und im Valenzbereich (folgende Ziffern) zusammensetzt. So hat z.B. eine 6-31G-Basis eine kontrahierte Basisfunktion aus 6 primitiven Funktionen für jedes Rumpforbital, sowie zwei kontrahierte Basisfunktionen für jedes Valenzorbital, wobei die erste kontrahierte Basisfunktion aus 3 und die zweite kontrahierte aus 1 primitiven Gaußfunktion(en) besteht. Einen anderen Weg gehen Ahlrichs und Mitarbeiter[62,63], die ihre Split Valence double- ξ -Basis SV (Split Valence) und ihre triple- ξ -Basis TZV (Triple Zeta Valence) nennen.

Für eine genaue Beschreibung ist es notwendig, Funktionen höherer Nebenquantenzahl, sogenannte Polarisationsfunktionen, der Basis hinzuzufügen. Diese Funktionen helfen, die Deformation der Atomorbitale bei der Bindungsbildung zu beschreiben. Dies ist besonders bei *ab initio* Berechnungen wichtig, die die Korrelationsenergie berücksichtigen. Solche Polarisationsfunktionen werden im Basissatznamen oft durch Anfügen eines Sterns * (Pople Basen), des Buchstabens ‚P‘ (Ahlrichs Basen) oder durch Hinzufügen des Drehmoments (s,p,d,f,...) der Polarisationsfunktion in Klammern am Ende des Basissatznamens (z.B. 6-31G(d)) kenntlich gemacht. Sollen Moleküle mit einer sehr weichen, stark in den Raum ausgedehnten Ladungsverteilung, wie z.B. Anionen, berechnet werden, können zum Basissatz zusätzlich primitive Funktionen mit einem sehr kleinen Exponenten, so genannte ‚diffuse Funktion‘, hinzugefügt werden.

Da der Rechenaufwand der Hartree-Fock-Methode als dem einfachsten *ab initio* Verfahren bereits mit der vierten Potenz der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen wächst, wird die Berechnung von ‚schweren‘ Atomen mit vielen Elektronen im Rumpf rasch unpraktikabel. Die chemische Erfahrung zeigt jedoch, dass der überwiegende Teil der Elektronen schwerer Atome in

kernnahen Atomorbitalen untergebracht ist, die von der Bindungsbildung kaum beeinflusst werden. Dieses Erkenntnis macht man sich bei der Verwendung von Pseudopotentialen zunutze. Hierbei werden lediglich die ‚Valenzelektronen‘ explizit in einer quantenchemischen Rechnung berücksichtigt. Die Wechselwirkung der ‚Valenzelektronen‘ mit den ‚Core-Elektronen‘ wird näherungsweise berücksichtigt, indem die Wechselwirkungsterme von ‚Core‘- und ‚Valenzelektronen‘ im Fock-Operator der Valenzelektronen durch ein festes Potential, das sogenannte Pseudopotential, ersetzt werden. Die Pseudopotentiale werden aus hochgenauen, gegebenenfalls relativistisch durchgeführten Hartree-Fock-Rechnungen an Atomen gewonnen. Da relativistische Effekte in schweren Elementen im wesentlichen nur die schnellen, kernnahen Core-Elektronen beeinflussen, kann man durch Verwendung von Pseudopotentialen in gewöhnlichen nicht-relativistischen Hartree-Fock-Rechnungen die Einflüsse der Relativistik auf Geometrie- oder Energiedaten recht genau berücksichtigen. Dies ist ein großer Vorteil der Pseudopotentiale, da die Berücksichtigung relativistischer Effekte in ‚All-Elektronen‘ Berechnungen ohne Pseudopotentiale ein sehr komplexes Unterfangen ist.

Die Frage, welche Elektronen eines Atoms nun ‚Core-Elektronen‘ sind und daher nicht mehr explizit berücksichtigt werden müssen, ist eine unphysikalische und beinhaltet daher eine gewisse Willkür. Für Übergangsmetalle hat die Erfahrung gezeigt, dass die s- und p-Elektronen der unter dem Valenzbereich liegenden Schale durch die Bindungsbildung signifikant beeinflusst werden und daher explizit berücksichtigt werden müssen. Man spricht in diesem Fall von ‚small core‘ Pseudopotentialen. ‚large core‘ Pseudopotentiale hingegen schlagen diese Elektronen den ‚Core-Elektronen‘ zu.

Zur Erstellung der Effective Core Potentials (ECPs) werden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt: Hay und Wadt[64-66] fitten ihre Pseudopotentiale an der Form der Valenzorbitale in der Valenzregion, sowie an deren Orbitalenergien, während die Stuttgarter Arbeitsgruppen um Stoll und Preuß[67-70] an der möglichst genauen Wiedergabe atomarer Anregungsenergien fitten. In der Praxis haben sich die Ergebnisse beider Ansätze als gleichwertig herausgestellt. Da die Basissätze, die zu den Stuttgarter Pseudopotentialen gehören, mehr Basisfunktionen umfassen, erlauben diese etwas genauere Rechnungen. Für Routineanwendungen sind aber auch die Hay-Wadt ECPs ausreichend.

3.3. Korrelationsmethoden

Im Hartree-Fock-Verfahren wird die Coulomb-Wechselwirkung jedes Elektrons mit den restlichen Elektronen nur in gemittelter Form berücksichtigt; tatsächlich werden sich die Elektronen aber aufgrund ihrer elektrostatischen Abstoßung zu jedem Zeitpunkt maximal weit aus dem Wege gehen, was die elektronische Energie des Systems unter die vom Hartree-Fock-Verfahren berechnete Energie absenkt. Die Energiedifferenz zwischen der HF-Energie im Basissatzlimit und der exakten Energie wird als Korrelationsenergie $E_{\text{kor}}^{\text{kor}}$ bezeichnet:

$$E_{\text{kor}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF}} \quad (14)$$

Ihr Absolutbetrag ist zwar mit ca. 1% der Gesamtenergie relativ klein, liegt aber im Bereich von Bindungsenergien und muss daher bei genauen Berechnungen mit einbezogen werden.

Von der Vielzahl der Verfahren zur Berücksichtigung der Korrelationsenergie sollen in den folgenden zwei Abschnitten nur diejenigen vorgestellt werden, die in dieser Arbeit Erwähnung finden: die Møller-Plesset-Störungstheorie und der Coupled-Cluster-Ansatz.

3.3.1. Møller-Plesset-Störungsrechnung

Die computertechnisch preiswerteste Methode zur Berechnung der Korrelationsenergie ist die Störungsrechnung n-ter Ordnung. Sie basiert auf der Anwendung der Störungstheorie von Rayleigh und Schrödinger[29,30] auf das Problem der Elektronenkorrelation und wurde von Møller und Plesset entwickelt[71]. Die Methode wird daher oft als Møller-Plesset-Störungstheorie n-ter Ordnung (MPn) bezeichnet.

Ausgehend von den bekannten Lösungen eines ungestörten Eigenwertproblems

$$\hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (15)$$

wird der exakte, nicht-relativistische Hamilton-Operator \hat{H} des zu untersuchenden Systems mit Hilfe des lösbaren, ungestörten Operators \hat{H}^0 und eines Störoperators \hat{H}' ausgedrückt:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (16)$$

Der Parameter λ dient als ‚Schalter‘, mit dem sich die Störung, also der Differenzbetrag zwischen lösbarem und exaktem Operator, kontinuierlich ein- ($\lambda=1$) und ausschalten ($\lambda=0$) lässt. Die Energieeigenwerte E_n und die Wellenfunktionen ψ_n von \hat{H} hängen somit vom Parameter λ ab und können in einer Taylor-Reihe in λ um $\lambda=0$ entwickelt werden.

$$\begin{aligned}\psi_n &= \psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \lambda^3 \psi_n^{(3)} + \dots \\ E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots\end{aligned}\tag{17}$$

Einsetzen der Taylor-Reihe in die Schrödingergleichung (4) und Ordnen der Terme nach Potenzen von λ liefert einen Satz Gleichungen, die an Hand der größten Potenz in λ , die in der Gleichung vorkommt, klassifiziert werden. Diese Potenz gibt die Ordnung an, bis zu der die Störung berücksichtigt wird.

Zur Berechnung der Elektronenkorrelation verwendet man als ungestörte Wellenfunktion die Hartree-Fock-Wellenfunktion des zu untersuchenden Zustands, als ungestörter Hamilton-Operator wird die Summe der Fock-Operatoren aus Gleichung (9) angesetzt

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}(r_i)\tag{18}$$

Der Störoperator ergibt sich aus der Differenz zwischen der exakten Elektronen-Elektronenwechselwirkung und der genäherten Elektronen-Elektronenwechselwirkung der Fock-Operatoren:

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_{j=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N V^{HF}(r_i)\tag{19}$$

Die Elektronenkorrelation wird somit als Störung der Hartree-Fock-Beschreibung des Systems aufgefasst. Voraussetzung dafür ist, dass die angesetzte ungestörte Wellenfunktion bereits eine gute Näherung zur exakten Wellenfunktion bildet: Wenn die der Störungsrechnung zugrunde liegende Wellenfunktion das elektronische System nicht gut beschreibt, so ist auch nicht damit zu rechnen, dass die Störungsrechnung gute Ergebnisse liefert.

Unter den MPn-Methoden ist die MP2-Methode das am weitesten häufigsten angewandte Verfahren, da sie die computertechnisch preiswerteste Lösung zur Berechnung der Korrelationsenergie darstellt, die die Eigenschaft der Größenkonsistenz aufweist. Zur Berechnung geschlossenschaliger, rein organischer Verbindungen hat sich die MP2-Methode in den meisten Fällen als vollkommen ausreichend herausgestellt[52]. Zur Berechnung von Übergangsmetallverbindungen eignet sich die Möller-Plesset-Störungstheorie

nur, wenn der zu berechnende Grundzustand gut durch eine einzige Slaterdeterminante beschrieben werden kann[56]. Geometrieoptimierungen mit der MP2-Methode unter Verwendung von Pseudopotentialen haben sich bei der Anwendung auf Übergangsmetallverbindungen in low-spin Zuständen bewährt. Dies schließt auch die späten Übergangsmetalle sowie Metalle in niedrigen Oxidationsstufen ein. MP2 Energien von Übergangsmetallverbindungen insbesondere des ersten d-Blocks hingegen sind oft nicht zuverlässig[53]. Auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungsklassen hat sich die MP2-Methode zur Energieberechnung nicht bewährt[72].

3.3.2. Coupled-Cluster-Verfahren

Die Hartree-Fock-Methode nähert die Wellenfunktion durch eine einzige Slaterdeterminante an. Eine naheliegende Erweiterung der Methode wäre, statt einer Slaterdeterminanten eine Linearkombination aller möglichen Slaterdeterminanten zu verwenden, die aus einem vollständigen Satz von Spinorbitalen des Fock-Operators aufgebaut werden können. Genau dies wird beim sogenannten Configuration-Interaction(CI)-Ansatz realisiert. Man erhält als Ansatz der Wellenfunktion

$$\psi^{CI} = c_0 \Psi_0 + \sum_{\substack{a \\ r}} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots \quad (20)$$

Hierbei beschreibt Ψ_a^r eine ‚einfach angeregte‘ Konfiguration, bei der abweichend von der Referenzkonfiguration Ψ_0 das Spinorbital ϕ_a durch das Spinorbital ϕ_r ersetzt wurde, d.h. bildlich gesprochen das Elektron aus dem Orbital ϕ_a in das Orbital ϕ_r angeregt wurde. Entsprechend bezeichnen Ψ_{ab}^{rs} und Ψ_{abc}^{rst} Zweifach- bzw. Dreifachanregungen. Eine alternative Darstellung des CI-Ansatzes der Wellenfunktion lässt sich durch Verwendung von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren gewinnen: Durch Einwirken eines Vernichtungsoperators a_a auf eine Slaterdeterminante wird das Spinorbital ϕ_a aus dieser entfernt, Einwirkung des Erzeugungsoperators a_r^+ auf eine Slaterdeterminante fügt das Spinorbital ϕ_r zur Slaterdeterminante hinzu.

Die CI-Wellenfunktion (20) erhält in diesem Formalismus folgendes Aussehen:

$$\Psi^{CI} = c_0 \Psi_0 + \sum_a \sum_r c_a^r a_a^+ a_r \Psi_0 + \sum_{a < b} \sum_{r < s} c_{ab}^{rs} a_a^+ a_b^+ a_r a_s \Psi_0 + \dots \quad (21)$$

Durch Verwendung eines Cluster-Operators \hat{T} mit

$$\begin{aligned}\hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \\ \hat{T}_1 &= \sum_{a,r} c_a^r a_a a_r^+ \\ \hat{T}_2 &= \sum_{a,r} c_{ab}^{rs} a_a a_b a_r^+ a_s^+ \\ &\text{etc.}\end{aligned}\tag{22}$$

kann man den CI-Ansatz der Wellenfunktion (21) folgendermaßen schreiben:

$$\Psi^{CI} = (1 + \hat{T})\Psi_0\tag{23}$$

Als Energieoperator wird für die CI-Verfahren wie bei der HF-Methode der exakte, nicht-relativistische Hamiltonoperator verwendet. Die Koeffizienten c_0, c_a^r, \dots werden durch Minimierung der Energie nach einem Variationsverfahren erhalten. Würde man bei der Expansion der CI-Wellenfunktion alle möglichen Anregungen mitberücksichtigen (Full-CI), so würde man die exakte elektronische Born-Oppenheimer Wellenfunktion erhalten². Bei Verwendung einer ausreichend großen Basis steigt die Anzahl an zu berücksichtigenden Konfigurationen extrem schnell an, so dass Full-CI-Rechnungen nur für sehr kleine Moleküle zu Benchmarkzwecken eingesetzt werden. Unglücklicherweise konvergiert die berechnete CI-Energie nur sehr langsam mit der Anzahl an berücksichtigten Konfigurationen, so dass eine systematische Vernachlässigung von Konfigurationen durch Verkürzung des Cluster-Operators beispielsweise auf die Einfach- und Zweifachanregungen (CISD) die Berechnungen bereits signifikant ungenau werden lässt. Beispielsweise erhält man mit der CISD-Methode bei dem quantenchemisch einfach zu beschreibenden Wassermolekül nur noch 94.5% der Korrelationsenergie verglichen mit dem Full-CI-Limit, was dem Niveau der deutlich preiswerteren MP2-Methode (94%) nahezu entspricht[31]. Außerdem geht durch das Abschneiden des Clusteroperators die Größenkonsistenz des Full-CI-Ansatzes verloren.

Ein alternativer Ansatz, der – wenn er ohne Näherungen betrieben wird – ebenfalls das Full-CI-Limit erreicht, ist der Coupled-Cluster-Ansatz[73,74]. Hierbei wirkt der Clusteroperator im Gegensatz zum CI-Verfahren nicht als

² Die einzige Einschränkung, die so erhaltene Wellenfunktion gegenüber der im Rahmen der Born-Oppenheimer-Approximation exakten Wellenfunktion besitzt, liegt in der für die Bestimmung der HF-Wellenfunktion verwendete Basis. Ist diese Basis vollständig – also unendlich groß-, so wird die exakte Born-Oppenheimer Wellenfunktion erhalten.

linearer Operator (Gleichung (23)) sondern als exponentieller Operator auf die unkorrelierte Wellenfunktion:

$$\Psi^{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_0 \quad (24)$$

Der Vorteil dieses Ansatzes tritt dann zu Tage, wenn man statt des vollständigen Clusteroperators, nur einen verkürzten Clusteroperator verwendet, der z. B. nur die Einfach- und Zweifachanregungen berücksichtigt (CCSD). Entwickelt man den Exponentialansatz aus Gleichung (24) als Potenzreihe

$$\Psi^{CC} = \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots \right) \Psi_0 \quad (25)$$

und setzt den verkürzten Clusteroperator der Ein- und Zweifachanregungen

$$\hat{T}_{CCSD} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad (26)$$

ein, so erhält man folgenden Ausdruck für die Wellenfunktion:

$$\Psi_{CCSD} = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \frac{1}{3!} \hat{T}_2^3 + \dots \right) \Psi_0 \quad (27)$$

Wie an obiger Gleichung bei genauerem Hinsehen erkennbar ist, werden beim verkürzten Coupled-Cluster-Ansatz im Gegensatz zum verkürzten CI nicht nur die Anregungen gebildet, die in dem Clusteroperator vorkommen, sondern auch alle höheren Anregungen, die sich durch Hintereinanderausführen der Terme des Clusteroperators bilden lassen. So werden beispielsweise die Dreifachanregungen als $\hat{T}_1 \hat{T}_2$ und \hat{T}_1^3 , die Vierfachanregungen als \hat{T}_2^2 , $\hat{T}_1^2 \hat{T}_2$ und \hat{T}_1^4 angenähert. Dies erlaubt eine sehr genaue Berechnung der Korrelationsenergie, ohne viele Terme in den Clusteroperator aufnehmen zu müssen, was das Konvergenzverhalten der verkürzten Coupled-Cluster-Reihe mit der Anzahl an Termen im Clusteroperator extrem beschleunigt. Außerdem sichert dieser Ansatz die Größenkonsistenz der verkürzten Coupled-Cluster-Verfahren.

Coupled-Cluster-Verfahren haben das Potential, hochgenaue Energien zu liefern, die die Grenze der experimentell bestimmbaren Genauigkeit von 1kJ/mol erreichen[75]. Ihre Genauigkeit nimmt dabei mit

Tabelle 1: % erfasste Korrelationsenergie beim N₂ und HF Molekül verglichen mit dem Full-CI-Limit unter Verwendung einer cc-pVDZ-Basis[75].

Methode	%Korrelationsenergie	
	N ₂	HF
CCSD	95.8	98.9
CCSDT	99.50	99.80
CCSDTQ	99.941	99.995
CCSDTQ5	99.9952	100.0
CCSDTQ56	100.0	100.0

jedem Term, um den der Clusteroperator erweitert wird, um etwa eine Größenordnung zu (vgl. Tabelle 1). Für praktische Zwecke ist die Coupled-Cluster-Reihe bei Berücksichtigung der Einfach- Zweifach- und Dreifachanregungen (CCSDT) bereits hinreichend konvergiert und als identisch zum Full-CI-Limit anzusehen. Die elektronische Schrödingergleichung (4) kann also bei Verwendung einer Coupled-Cluster-Methode, die mindestens die Dreifachanregungen berücksichtigt, unter Anwendungsgesichtspunkten als exakt gelöst angesehen werden. Zwei Einschränkungen sind dabei allerdings zu machen:

1. Die elektronische Struktur des berechneten Moleküls muss hinreichend gut durch eine einzige Slaterdeterminante repräsentiert sein.
2. Es muss eine hinreichend große Einelektronenbasis bei der Bestimmung der Hartree-Fock-Wellenfunktion Ψ_0 verwendet werden.

Die nahezu exakte Lösung der elektronischen Schrödingergleichung hat allerdings auch ihren Preis: Coupled-Cluster-Berechnungen sind extrem aufwendig. So wächst der Berechnungsaufwand für Coupled-Cluster-Berechnungen, die nur Einfach- und Zweifachanregungen berücksichtigen bereits mit der sechsten Potenz der Systemgröße. Berücksichtigt man auch noch die Dreifachanregungen, so steigt der Aufwand bis zur achten Potenz an: eine Verdoppelung der Systemgröße hätte damit einen 256mal größeren Aufwand zur Folge. Eine vollständige Berücksichtigung der Dreifachanregungen (Tripels) ist daher nur für sehr kleine Moleküle von weniger als 10 Atomen (Wasserstoff inklusive) möglich. Es ist aber möglich, ausgehend vom CCSD-Ansatz die Beiträge für die Dreifachanregungen näherungsweise zu berechnen. Dazu sind in der Vergangenheit eine ganze Reihe von Verfahren vorgeschlagen worden[76], von denen die CCSD(T)-Methode[77] die bestuntersuchte und am häufigsten eingesetzte Methode ist. Ihr Aufwand steigt mit der siebten Potenz der Systemgröße und liegt damit eine Potenz unter der exakten Berücksichtigung der Dreifachanregungen im CCSDT Ansatz. Die Fehler, die bei der näherungsweisen Berücksichtigung der Dreifachanregungen gemacht werden, sind kleiner als der Fehler aus der Vernachlässigung der Vierfachanregungen[78] und haben zudem einen weiteren Vorteil: Da die störungstheoretische Behandlung der Dreifachanregungen aus dem CCSD(T) Ansatz den Einfluss derselben in der Regel leicht überschätzt, tritt eine Fehlerkompensation mit den Fehlern aus der Vernachlässigung der Vierfachanregungen ein. Daher lassen CCSD(T) Berechnungen vergleichbare[79] bis genauere[78,80,81] Ergebnisse erwarten als die CCSDT-Methode.

Coupled-Cluster-Berechnungen benötigen im allgemeinen eine sehr große Ein-Elektronenbasis, um ihre intrinsische Genauigkeit ausspielen zu können[31,75]. Die Konvergenz der Ergebnisse der Rechnungen mit der Größe der verwendeten Basis ist sehr langsam (vgl. Tabelle 2). Daher werden zur Berechnung von hochgenauen Energien Extrapolationsverfahren auf eine unendliche Basis angewendet[75,82].

Die CCSD(T) Methode hat für Übergangsmetallverbindungen überraschenderweise auch bei kleinen Basissätzen bereits sehr gute Übereinstimmungen mit dem Experiment erzielen können[53,83]. Sie zeigt selbst in Fällen, in denen der Grundzustand nur sehr schlecht durch eine einzige Determinante beschreiben werden kann, noch erstaunlich gute Ergebnisse. Die CCSD(T)-Methode gilt daher als eine der robustesten eindeterminantenbasierten Verfahren zur Berechnung der Korrelationsenergie.

Tabelle 2: Basissatzabhängigkeit der CCSD(T) Atomisierungsenergie von CO in kcal/mol.

Basis	N_{Basis}^a	ΔE^b
cc-pCVDZ	36	-17.88
cc-pCVTZ	86	-7.14
cc-pCVQZ	168	-2.82
cc-pCV5Z	290	-1.48
cc-pCV6Z	460	-0.86

^a Anzahl an Basisfunktionen
^b Fehler der Atomisierungsenergie bezogen auf das Basissatzlimit von 259.56kcal/mol

3.4. Dichtefunktionaltheorie

We do not expect an accurate description of chemical binding.

W. Kohn, L. J. Sham, 1965 (Ref[84])

In den letzten 10 Jahren hat sich die Dichtefunktionaltheorie[31,35,36] von einer Randerscheinung zu dem zentralen Arbeitspferd quantenchemischer Untersuchungen entwickelt. Insbesondere der explosionsartige Boom der Dichtefunktionalverfahren in den letzten 4-5 Jahren hat dazu geführt, dass sie die ‚herkömmlichen‘ *ab initio* Verfahren bei der Untersuchung chemischer Fragestellungen weitgehend verdrängt haben. Die Gründe hierfür liegen in der überraschend guten Genauigkeit der gradientenkorrigierten Austausch-Korrelationsfunktionale und der damit verbundenen computertechnisch preiswerten Berücksichtigung der Korrelationsenergie. Dass man mit dem von Kohn und Sham 1965 vorgeschlagenen Formalismus eine derartig gute Genauigkeit erzielen könnte, dürfte wohl auch die Urväter der Methode überrascht haben.

3.4.1. Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

Alle *ab initio* Verfahren zur Bestimmung der elektronischen Energie eines Moleküls bauen auf der näherungsweisen Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (4) auf. Sie verwenden dabei in der Regel den exakten elektronischen Hamiltonoperator \hat{H}_e aus Gleichung (5), sowie einen mehr oder weniger stark eingeschränkten Ansatz für die elektronische Wellenfunktion. Die Dichtefunktionalmethoden hingegen beschreiten einen vollständig anderen Weg, indem sie ganz auf die Bestimmung einer komplizierten Wellenfunktion verzichten und einzig die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ als Kenngröße zur Beschreibung des Systems verwenden. Dies hat den formalen Vorteil, dass nun eine Funktion bestimmt werden muss, die unabhängig von der Größe des betrachteten Systems nur von drei Variablen - nämlich den drei Raumkoordinaten der Dichte - abhängt. Die Wellenfunktion eines Systems hingegen hängt von $4N$ Koordinaten ab, wobei N die Anzahl an Elektronen des Systems ist. Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ist also eine erheblich einfachere Funktion zu suchen.

Der Ansatz der Dichtefunktionalmethoden stützt sich auf zwei Theoreme, die von Hohenberg und Kohn 1964 veröffentlicht wurden[85]. Zusammen mit den Postulaten der Quantenmechanik besagt das erste Theorem, vereinfacht gesprochen, dass die Kenntnis der exakten Elektronendichte des Grundzustands eines elektronischen Systems ausreicht, um das System vollständig zu beschreiben. Alle weiteren Eigenschaften sind aus der exakten Elektronendichte grundsätzlich berechenbar. Damit ist die Verwendung der Grundzustandselektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ als einzige Kenngröße zur Beschreibung des Systems gerechtfertigt.

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem eröffnet einen Ansatz zur Bestimmung der exakten Elektronendichte eines Systems, der dem wohlbekannten Variationsverfahren[30] der *ab initio* Methoden analog ist: Kennt man den funktionalen Zusammenhang $E[\rho]$ zwischen der *exakten* Elektronendichte des Grundzustands und der Energie, so wird dieses Funktional angewendet auf eine Testdichte ρ_{approx} stets eine Energie liefern, die gleich oder größer als die Energie $E[\rho_{\text{exakt}}]$ der exakten Grundzustandsdichte ist. Durch Minimierung des Energieausdrucks $E[\rho_{\text{approx}}]$ kann man also eine beliebig genau approximierte Elektronendichte erhalten. Obwohl das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem zunächst nur für nicht-entartete Grundzustände definiert war, lässt es sich auch auf entartete Grundzustände erweitern[86,87].

Mit den Hohenberg-Kohn-Theoremen verbindet sich aber auch ein fundamentales Anwendungsproblem: zwar besagt das Theorem, *dass* man die Energie aus der Elektronendichte berechnen kann, es sagt aber nicht, *wie* dies zu geschehen hat: der funktionale Zusammenhang $E[\rho]$ ist nicht bekannt und muss daher auf möglichst fundierte Weise ‚erraten‘ werden. Auch existiert kein eindeutiger Weg, zu einem solchen Näherungsfunktional. Eine systematische, schrittweise Verbesserung eines Funktionals ist daher kaum möglich. Die Qualität des Funktionals ergibt sich letztendlich nur aus der Qualität der Ergebnisse, die man mit ihm erzielen kann. Dies ist der wohl schwerwiegendste Nachteil der Dichtefunktionalmethoden.

3.4.2. Kohn-Sham-Verfahren

Mit den Theoremen von Hohenberg und Kohn besitzt die Dichtefunktionaltheorie seit 1964 ein theoretisches Fundament, das sie als physikalisch exaktes Verfahren ausweist. Verbunden mit der mathematisch bewiesenen Existenz des funktionalen Zusammenhangs $E[\rho]$ von Energie und Dichte gibt es aber das praktische Problem, dass die exakte Form dieses Zusammenhangs vollständig im Dunkeln liegt. So litten die ersten Ansätze[88,89] einer Dichtefunktionaltheorie insbesondere unter dem Problem, wie aus einer Elektronendichte die kinetische Energie der Elektronen zu berechnen sei. Kohn und Sham[84] schlugen 1965 einen Formalismus vor, mit dem sich die kinetische Energie der Elektronen abschätzen lässt[90]: Sie berechnen die kinetische Energie $T^{n.i.}[\rho]$ von N nicht-interagierenden Elektronen, die sich im Feld des äußeren Potentials und der Elektronendichte ρ bewegen, und verwenden dies als Näherung für die kinetische Energie von N interagierenden Elektronen unter den gleichen Randbedingungen. Die Elektronen-Elektronenwechselwirkungsenergie nähern sie durch die Coulomb-Abstoßung $V_{ee}^c[\rho]$ der Elektronendichte an. Die Wechselwirkungsenergie mit dem elektrischen Feld der Kerne $V[\rho]$ lässt sich durch eine einfache Coulomb-Wechselwirkung exakt beschreiben. Die Energiedifferenz zwischen den genäherten Energiebeiträgen und der exakten Energie versteckt sich in einem zusätzlichen Energiebeitrag $E_{xc}[\rho]$, der Austausch-Korrelationsenergie genannt wird. Ein exakter Ausdruck für das Funktional, welches die elektronische Energie aus der Dichte berechnet, lautet:

$$E[\rho] = T^{n.i.}[\rho] + V_{ee}^c[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (28)$$

Für das Modellsystem aus nicht-interagierenden Elektronen lässt sich ein Hamilton-Operator aufstellen:

$$\hat{H}^{n.i.} = \sum_i^N -\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_i^N v_s(r_i) \quad (29)$$

$v_s(r_i)$ beschreibt die Wechselwirkung des i -ten Elektrons mit einem Modellpotential, welches auf geeignete Weise angepasst werden kann. Mit obigem Hamiltonoperator (29) lässt sich nun eine Schrödingergleichung aufstellen, deren exakte Lösung eine Slaterdeterminante aus Einelektronen-Kohn-Sham-Orbitalen ϕ_i^{KS} ist. Die Elektronendichte dieses nicht-interagierenden Modellsystems lässt sich dann wie folgt berechnen:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i^{KS}|^2 \quad (30)$$

Der funktionale Zusammenhang $E^{n.i.}[\rho]$ zwischen Dichte und Energie im nicht-interagierenden System kann durch geeignete Wahl von $v_s(r_i)$ nun so angepasst werden, dass er identisch wird zum Energieausdruck des interagierenden Systems.

$$E^{n.i.}[\rho] = E[\rho] \quad (31)$$

Eine Minimierung des Energieausdrucks im nicht-interagierenden Systems ist damit gleichwertig zu einer Minimierung im interagierenden System. Die zugehörige Dichte des interagierenden Systems ist damit ebenfalls über Gleichung (30) zugänglich.³

Die Lösung der zu (29) gehörenden Schrödingergleichung verläuft analog zum Hartree-Fock-Verfahren (vgl. Kapitel 3.1). Statt des Fock-Operators (9) erhält man den Kohn-Sham-Operator

$$\hat{F}^{KS}(r_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} + V^{KS}(r_1) \quad (32)$$

³ Dem aufmerksamen Leser wird dabei nicht entgangen sein, dass bei diesem Verfahren die Minimierung des Energiefunktionals nur im Raum aller Dichten des nicht-interagierenden Systems stattfindet. Mathematisch formuliert bedeutet dies, dass die Minimierung nur im Raum aller Dichten stattfindet, die durch *eine* Slaterdeterminante von Kohn-Sham-Orbitalen aufgespannt wird. Dieser Raum ist nur ein Unterraum aller möglichen Dichten des interagierenden Systems, weshalb eine vollständige Minimierung der Energie im Raum der nicht-interagierenden Dichten unter Umständen nicht identisch ist mit einer vollständigen Minimierung im Raum aller Dichten des interagierenden Systems. In der Tat sind Fälle bekannt[91-93], in denen die exakte Elektronendichte nicht durch eine Slaterdeterminante ausgedrückt werden kann. Hier kann das Kohn-Sham-Verfahren folglich die exakte Elektronendichte nicht berechnen, sondern wird nur eine mehr oder weniger gute Näherungslösung im Raum der nicht-interagierenden Dichten finden. Die Fehler, die daraus resultieren, sind aber klein gegenüber den Fehlern der aktuell verwendeten Austausch-Korrelationsfunktionale und können somit nach heutigem Kenntnisstand vernachlässigt werden[36].

der sich vom Fock-Operator formal nur in der Form der Potentialfunktion $V(r)$ unterscheidet. Entsprechend löst man die zum Kohn-Sham-Operator gehörenden Kohn-Sham-Gleichungen

$$\hat{F}^{KS}(r_1)\phi_i^{KS}(r_1) = \epsilon_i^{KS}\phi_i^{KS}(r_1) \quad (33)$$

vollständig analog zu den Fockgleichungen der Hartree-Fock-Methode durch Ansatz einer Linearkombination von atomzentrierten Basisfunktionen für die Kohn-Sham-Orbitale ϕ_i^{KS} und Lösung der zugehörigen Matrixgleichungen, wobei auch hier ein iteratives Verfahren durchlaufen werden muss. Man erhält einen Satz von delokalisierten Kohn-Sham(KS)-Molekülorbitalen nebst zugehörigen Orbitalenergien, die zur weiteren Interpretation der Wellenfunktion verwendet werden können.

Trotz der sehr ähnlichen Arbeitsgleichungen unterscheiden sich Hartree-Fock- und Kohn-Sham-Methode wegen ihrer unterschiedlichen Wurzeln deutlich. So ist die Kohn-Sham-Methode bei Verwendung des ‚wahren‘ Austausch-Korrelationsfunktionals exakt (wenn man von den mathematischen Details aus der Fußnote 3 absieht), während die Hartree-Fock-Methode per se eine Näherung darstellt. Die Verfechter der Dichtefunktionaltheorie sehen daher in den Kohn-Sham-Orbitalen die besten Eielektronenfunktionen zur Interpretation der elektronischen Struktur[90,94]. Obwohl die KS-Orbitale im Kohn-Sham-Formalismus nur mathematische Hilfsfunktionen sind, lässt sich, korrektes asymptotisches Verhalten des Austausch-Korrelationsfunktionals vorausgesetzt, die ‚HOMO‘-Orbitalenergie ϵ^{KS} der KS-Orbitale und die Ionisierungsenergie I des Systems in Bezug setzen:

$$\epsilon_{\max}^{KS} = -I \quad \text{wenn} \quad \lim_{|r| \rightarrow \infty} V^{KS}(r) = 0 \quad (34)$$

Letztendlich wird die Auswahl der Orbitale zur Interpretation der Wellenfunktion aber nicht von theoretischen Betrachtungen, sondern von ihrer Verfügbarkeit abhängen: verwendet man *ab initio* Verfahren, so stehen HF-Orbitale zur Interpretation zur Verfügung, während KS-Orbitale die einzigen Orbitale sind, die aus Dichtefunktionalrechnungen erhalten werden. Welche der beiden Orbitalarten für das Verständnis hilfreicher sind, wird, wie bei jedem Modell, von der Qualität der damit erhaltenen Aussagen bestimmt.

3.4.3. Austausch-Korrelationsfunktionale

Das Kohn-Sham-Verfahren beschreibt einen Ansatz, wie im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie eine Grundzustandsdichte eines Atoms oder Moleküls ermittelt werden kann. Dabei sind Ausdrücke angegeben worden, wie die kinetische Energie der Elektronen sowie die Coulomb-Wechselwirkung der Dichte mit sich selbst, und mit dem äußeren Feld berechnet werden kann. Die Differenz zwischen dem unbekannten, exakten Funktional $E[\rho]$ und der angegebenen Terme ist dabei in ein unbekanntes Funktional $E_{xc}[\rho]$ ‚hineindefiniert‘ worden, das somit die folgenden Energiebeiträge beschreiben muss:

1. Eine Korrektur für die kinetische Energie der Elektronen des interagierenden Systems gegenüber denen des nicht-interagierenden Systems
2. Eine Korrektur für die unphysikalische Coulomb-Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst (Selbstaustausch)
3. Eine Korrektur für die ‚Austausch‘-Wechselwirkung, die aus dem Pauli-Prinzip resultiert
4. Eine Korrektur für die Elektronen-Elektronen Abstoßungsenergie, die durch die korrelierten Bewegung der Ladungsträger hervorgerufen wird (dynamische Korrelation)

Die Aufgaben 2. und 3. sind im Rahmen der Hartree-Fock-Methode durch den sogenannten Austauschterm im Hartree-Fock-Potential $V^{HF}(r_1)$ des Fock-Operators aus Gleichung (9) enthalten, während sich die Aufgaben 1. und 4. im Rahmen der klassischen *ab initio* Verfahren in der Korrelationsenergie aus Gleichung (14) niederschlagen. In Anlehnung an die Definitionen aus den *ab initio* Verfahren wird das Funktional $E_{xc}[\rho]$ daher in zwei Teile unterteilt,

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (35)$$

wobei ein Teil, $E_x[\rho]$, Austausch- und der andere Korrelationsfunktional genannt wird. Der unbekannte ‚Restterm‘ der Dichtefunktionaltheorie $E_{xc}[\rho]$ heißt entsprechend ‚Austausch-Korrelationsfunktional‘.

Local Density Approximation

Die ‚Local Density Approximation‘ (LDA) ist der älteste und wohl am weitesten verbreitete Ansatz zur Berechnung der Austausch-Korrelationsenergie[35,36,95]. Die LDA fußt auf dem Modell des homogenen Elektronengases, eines elektroneutralen Systems, in dem sich N Elektronen in einem kubischen Volumen V bewegen und in dem die positive

Gegenladung homogen über den ganzen Raum ausgedehnt ist. Die Elektronendichte für ein solches System ergibt sich zu $\rho(r) = N/V = \text{const.}$ und soll einen endlichen Wert haben.

Für ein solches System lässt sich ein Satz Orbitale gewinnen, der in den exakten Ausdruck für den Hartree-Fock-Austausch eingesetzt werden kann. Man erhält für die Austauschenergie:

$$E_X^{LDA} = -\frac{9}{8}\alpha^3\sqrt{\frac{3}{\pi}}\int\rho^{4/3}(r_1)dr_1 \quad (36)$$

α ist hierbei ein Parameter, der je nach Kontext, in dem das Elektronengasmodell eingebracht wurde, entweder den Wert 1 (Slater-Ansatz)[96] oder $2/3$ (Dirac-Ansatz)[97] hat. In der Praxis wird α daher oft als Parameter verwendet, der durch Rechnungen an einem Referenzsystem so justiert wird, dass eine möglichst exakte Übereinstimmung zwischen E_X^{LDA} und der HF-Austauschenergie erzielt wird. In Anlehnung an den Slater'schen Ansatz wird eine Dichtefunktionalrechnung, die lediglich E_X^{LDA} als Austausch-Korrelationsenergie verwendet, auch Hartree-Fock-Slater (HFS)- oder X_α -Methode genannt. Rechnungen an Systemen mit gepaarten Elektronen haben gezeigt, dass nur unter getrennter Berücksichtigung der Elektronendichten für Elektronen mit α - bzw. β -Spin im Rahmen der LDA brauchbare Ergebnisse erzielbar sind. Man spricht in solchen Fällen von der Local Spin Density Approximation (LSDA).

Der Korrelationsanteil der Energie wird in folgendem Ausdruck zusammengefasst:

$$E_C^{LDA} = \int\rho(r_1)\epsilon_c^{LDA}[\rho_1^\alpha(r_1),\rho_1^\beta(r_1)]dr_1 \quad (37)$$

$\epsilon_c^{LDA}[\rho_1^\alpha(r_1),\rho_1^\beta(r_1)]$ beschreibt die Korrelationsenergie eines Elektrons in einem homogenen Elektronengas der Spindichten ρ_α bzw. ρ_β . Im Gegensatz zur Austauschenergie existieren für die Korrelationsenergie eines spinpolarisierten homogenen Elektronengases keine analytischen Ausdrücke. Es sind aber Berechnungen für einzelne Elektronendichten im paramagnetischen (alle Spins sind gepaart) und im ferromagnetischen (alle Spins sind ungepaart) Grenzfall durchgeführt worden[98,99]. Vosko, Wilk und Nusair[100] haben durch eine sorgfältige Interpolation dieser Daten fünf Vorschläge für einen analytischen Ausdruck für E_C^{LDA} gemacht, die als VWN1 bis VWN5 Eingang in die Literatur gefunden haben. Der Name LDA wird heutzutage mit der Kombi-

nation des LSDA-Austauschfunktionals und eines VWN-Korrelationsfunktionals verbunden.

$$E_{XC}^{LDA} = E_X^{LSDA} + E_C^{VWN}$$

$$= \frac{3}{2} \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}} \sum_{\gamma} \int (\rho_{\gamma}^{\gamma}(r_1))^{\frac{4}{3}} dr_1 + \int \rho(r_1) \epsilon_c^{VWN} [\rho_1^{\alpha}(r_1), \rho_1^{\beta}(r_1)] dr_1 \quad (38)$$

In dieser Gleichung summiert γ über die beiden Spinzustände α und β . Die Auswahl, welches der VWN-Funktionale verwendet wird, ist implementierungsabhängig und unterscheidet sich zwischen verschiedenen quantenchemischen Programmen. In der Regel spielt die Auswahl keine Rolle, es sind aber auch Fälle bekannt, in denen signifikante Abweichungen auftreten[101].

Berechnungen zeigen eine vergleichbare Qualität von MP2- und LDA-Geometrien für organische Verbindungen und recht gute Ergebnisse für anorganische Hauptgruppenverbindungen[36,95]. Die Metall-Ligandbindungen von Übergangsmetallverbindungen hingegen werden oft deutlich zu kurz berechnet[95].

Deutliche Schwächen offenbart die LDA bei der Berechnung von Energien. So wird die Austauschenergie um 3-10% unterschätzt, während die Korrelationsenergie oft um einen Faktor 2 und mehr überschätzt wird[95]. In der Summe findet eine zu geringe Stabilisierung durch E_{XC} statt. Der Hauptfehler der LDA liegt darin, dass in Bereichen exponentiell abfallender Elektronendichte das LDA-Austauschpotential ebenfalls exponentiell abfällt, statt einen langreichweitigen Abfall proportional zu $1/r$ aufzuweisen, wie er im HF-Austauschpotential auftritt. Folge ist, dass die Peripherie eines Moleküls zu energiereich beschrieben wird, die Elektronendichte also bestrebt sein wird, ihre ‚Oberfläche‘ zu minimieren: Geschlossene Ring- oder Käfigstrukturen werden im Vergleich zu offenkettigen Verbindungen favorisiert, Bindungsdissoziationsenergien werden deutlich überschätzt, HOMOs werden zu energiereich berechnet, so dass kleine Anionen oft nicht gegen Elektronenverlust stabil sind.

Gradientenkorrigierte Austauschfunktionale

In der LDA hängt der Wert des Austauschfunktionals an einem Punkt lediglich von der Elektronendichte an diesem Punkt ab. In realen Systemen wird die Austauschenergie aber auch von der Elektronendichte an allen weiteren Punkten im Raum abhängen. Eine erste Verbesserungsmöglichkeit läge also darin, die unmittelbare Umgebung des Punktes mitzubetrachten, indem

man die LDA um einen Term erweitert, der den Gradienten der Elektronendichte enthält.

$$E_X = E_X^{LSDA} + E_X^{GA} \quad (39)$$

Im Falle des homogenen Elektronengases ist die Ableitung der Austauschenergie nach der Elektronendichte bekannt (GEA Approximation). Die Berücksichtigung dieses Terms führte aber zu keiner Verbesserung der Ergebnisse, was unter anderem darauf zurückgeführt werden kann, dass auch das korrigierte Funktional kein korrektes asymptotisches Verhalten für sehr große Abstände vom Kernort besitzt. Ein entscheidender Durchbruch gelang Becke 1988, als er ein Austauschfunktional vorstellte, welches eine bemerkenswerte Genauigkeit erreicht[102]. Durch Ergänzen der bekannten Gradientenkorrektur um ein mathematisch geschickt gewähltes Funktional $f^{Becke88}$ erhielt er einen Korrekturterm, der sich im Bereich kleiner Dichtegradient/Dichte-Verhältnisse x_γ wie der bekannte Gradientenkorrekturterm verhält, im Bereich großer x_γ , wie sie im äußeren Bereich von Molekülen auftreten, aber das vermeintlich korrekte asymptotische Verhalten des HF-Austauschpotentials besitzt.

$$E_X = E_X^{LSDA} - \beta \sum_\gamma \rho_\gamma^{4/3} x_\gamma^2 f^{Becke88} dr^3 \quad \text{mit} \quad f^{Becke88} = \frac{1}{1 + 6\beta x_\gamma \sinh^{-1} x_\gamma} \quad \text{und} \quad x_\gamma = \frac{|\nabla \rho_\gamma|}{\rho_\gamma^{4/3}} \quad (40)$$

Der Parameter β wird durch Fitten an exakten atomaren HF-Austauschenergien erhalten. Funktionale, die solche modifizierten Gradiententerme enthalten, werden ‚Generalized Gradient Approximations‘ (GGA) genannt.

Zwar stellte sich später heraus, dass das Ziel des korrekten asymptotischen Verhaltens zwar für das Funktional selbst, nicht aber für dessen Ableitung nach der Dichte erreicht wurde[103], dennoch wird das Becke88-Funktional heute in fast allen Rechnungen mit gradientenkorrigierten Funktionalen eingesetzt.

Gradientenkorrigierte Korrelationsfunktionale

Im Gegensatz zu den Austauschfunktionalen, wo praktisch nur eine gradientenkorrigierte Form zur breiten Anwendung gelangt, existieren eine ganze Reihe Korrelationsfunktionale, die den Gradienten der Elektronendichte berücksichtigen. Ein sehr populäres Funktional ist das gradientenkorrigierte Korrelationsfunktional von Perdew aus dem Jahr 1986[104,105], welches auf einer Arbeit von Langreth und Mehl[106,107] aufbaut. Aufbauend auf seiner

Interpolation[108] der LDA-Korrelationsenergien von Ceperley und Alder[98,99] schlug er einen Gradiententerm vor, der sich mit beliebigen Austauschfunktionalen kombinieren lässt:

$$E_C = E_C^{LDA} + E_C^{Perdew86} \quad (41)$$

Der mathematische Ausdruck des Korrelationsfunktionals ist so komplex, dass er selbst für ein qualitatives Verständnis nicht hilfreich ist. Für eine weitergehende Diskussion sei daher auf die entsprechenden Lehrbücher[35,36] und die zitierte Originalliteratur verwiesen.

Einen anderen Weg, der nicht über das homogene Elektronengas führt, gehen Lee, Yang und Parr[109], die einen Formalismus zur Berechnung der Korrelationsenergie eines Systems aus einer HF-Wellenfunktion von Colle und Salvetti[110] in den Kontext der Dichtefunktionaltheorie übertrugen. Die aus den Annahmen resultierenden vier Parameter wurden an Vergleichsrechnungen am He-Atom gefittet. Dies Funktional wird als LYP-Korrelationsfunktional bezeichnet. Da das He-Atom lediglich ein gepaartes Elektronenpaar besitzt, ist das LYP-Funktional für die Korrelation gepaarter Spins ‚trainiert‘.

Hybridfunktionale

Da die Hartree-Fock-Methode bereits die (Austausch)-Wechselwirkung zweier Elektronen unterschiedlichen Spins berücksichtigt, ist es naheliegend, den Ausdruck für das Austauschpotential der HF-Methode in das Austausch-Korrelationsfunktional zu übernehmen. Verwendet man aber statt des LDA-Austauschfunktionals das HF-Austauschfunktional, verschlechtert sich die Genauigkeit deutlich. Insgesamt werden die Resultate den Ergebnissen der Hartree-Fock-Methode ähnlicher, was dadurch zu verstehen ist, dass die Arbeitsgleichungen einer Dichtefunktionaltheorie, die ausschließlich den Hartree-Fock-Austausch ohne ein weiteres Korrelationsfunktional verwenden, identisch zu den Hartree-Fock-Gleichungen sind. Die Verschlechterung der Ergebnisse relativ zum reinen LDA-Ansatz wird damit erklärt, dass das LDA-Austauschfunktional neben der ‚reinen‘ Austauschwechselwirkung auch noch einen Anteil statischer Korrelation berücksichtigt, der im Hartree-Fock-Modell unberücksichtigt bleibt.

Becke schlug 1993 die Verwendung von Hybridfunktionalen vor, die aus einer Mischung aus HF-Austausch und LDA-Austausch bestehen.[111] Das bekannteste dieser Funktionale ist Beckes ‚3-Parameter-Funktional‘ (B3)[112], welches aus der LDA-Näherung, dem HF-Austausch, der Becke88-Gradien-

tenkorrektur und dem gradientenkorrigierten Korrelationsfunktional von Perdew und Wang[113] nach

$$E_{XC}^{B3PW91} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + a_x E_x^{B88} + a_c E_c^{PW91} \quad (42)$$

zusammengesetzt ist. Die empirischen Parameter a_0 , a_x und a_c sind an experimentellen Daten für 56 Atomisierungsenergien, 42 Ionisierungspotentiale und 8 Protonenaffinitäten aus Verbindungen der ersten beiden langen Perioden sowie den Atomenergien von H und He gefittet. Das Hybridfunktional liefert in der Molekülklasse, für die es optimiert wurde, im Durchschnitt bessere Ergebnisse als rein gradientenkorrigierte Funktionale. Durch Verwendung des HF-Austauschs wird jedoch die Evaluierung der rechenzeitintensiven Vierzentrenintegrale zwingend erforderlich, was einen deutlichen Mehraufwand an Rechenzeit der Hybridfunktionale gegenüber einer modernen Implementierung der reinen Dichtefunktionale nach sich zieht. Insbesondere ist die Verwendung der computertechnisch sehr effizienten RI-Näherung (siehe Abschnitt 3.4.4) nicht mehr möglich.

Statt des Korrelationsfunktionals von Perdew und Wang wird Beckes 3-Parameter-Funktional heutzutage praktisch ausschließlich in Kombination mit dem gradientenkorrigierten LYP-Funktional verwendet[114], wobei sich die Implementierung dieser als ‚B3LYP‘ bezeichneten Kombination zwischen einzelnen Programmpaketen unterscheiden[101].

3.4.4. RI-Näherung

Computertechnisch haben Dichtefunktionale formal das selbe Skalierungsverhalten von N^4 mit der Systemgröße wie die Hartree-Fock-Methode. Dies ist auf die Vierzentrenintegrale zurückzuführen, in die vier Basisfunktionen gleichzeitig eingehen und deren Anzahl dementsprechend zur vierten Potenz mit der Anzahl der Basisfunktionen steigt. Diese Vierzentrenintegrale tauchen in den Funktionalen für die Coulomb-Wechselwirkung $J[\rho]$ der Elektronendichte mit sich selbst auf. Da J die Eigenschaft der ‚Lokalität‘ besitzt, ist es möglich, die Vierzentrenintegrale durch eine mathematische Näherung in Dreizentrenintegrale umzuformen, deren Anzahl nun statt mit N^4 nun nur noch mit N^3 ansteigt. Dieser Trick wird in einer Reihe ‚reiner‘ Dichtefunktionalprogramme, wie z.B. DGAUSS oder ADF angewandt. Im Kontext dieser Arbeit wurde er im Programmpaket TURBOMOL eingesetzt, wo er die Bezeichnung RI-J Verfahren[115] erhalten hat.

Stellt man die Elektronendichte in der Basis der Atomorbitale χ_i dar

$$\rho(r) = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \chi_\mu(r) \chi_\nu(r) \quad (43)$$

und setzt dies in das Coulombfunktional ein

$$\begin{aligned} J[\rho] &= \frac{1}{2}(\rho|\rho) = \frac{1}{2} \left(\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \chi_\mu(r) \chi_\nu(r) \left| \sum_{\lambda\sigma} D_{\lambda\sigma} \chi_\lambda(r) \chi_\sigma(r) \right. \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} D_{\mu\nu} D_{\lambda\sigma} (\chi_\mu(r) \chi_\nu(r) | \chi_\lambda(r) \chi_\sigma(r)) \end{aligned} \quad (44)$$

so werden die Vierzentrenintegrale

$$(\chi_\mu(r) \chi_\nu(r) | \chi_\lambda(r) \chi_\sigma(r)) = \int \chi_\mu(r_1) \chi_\nu(r_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(r_2) \chi_\sigma(r_2) dr_1 dr_2 \quad (45)$$

offenbar. D ist hierbei die Dichtematrix. Die Vierfachsumme $\sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma}$ garantiert die vollständige Summation über alle N^4 Integrale die aus N Atomorbitalen gebildet werden können. Durch Verwendung einer Auxiliardichte, die durch eine Linearkombination von Basisfunktionen dargestellt wird

$$\tilde{\rho} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \varphi_{\alpha} \quad (46)$$

und die so bestimmt ist, dass sie die gleiche Dichte wie $\rho(r)$ darstellt, d.h.

$$(\rho - \tilde{\rho} | \tilde{\rho} - \rho) = \min \quad (47)$$

kann das Coulombfunktional mit Hilfe dieser Auxiliardichte wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} J[\rho] &\approx \tilde{J}[\rho] = \frac{1}{2}(\rho|\tilde{\rho}) = \frac{1}{2} \left(\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \chi_\mu(r) \chi_\nu(r) \left| \sum_{\alpha} c_{\alpha} \varphi_{\alpha}(r) \right. \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha} D_{\mu\nu} c_{\alpha} (\chi_\mu(r) \chi_\nu(r) | \varphi_{\alpha}(r)) \end{aligned} \quad (48)$$

In diesem Ausdruck taucht nur noch eine Dreifachsumme auf, deren Auswertungsaufwand nur noch proportional zur dritten Potenz ansteigt. Hinzu kommt jedoch der Aufwand für die Bestimmung der Auxiliardichte nach Gleichung (47). Dieser zusätzliche Aufwand lohnt sich nur, wenn durch seine Verwendung die Berechnung sämtlicher Vierzentrenintegrale einer Rechnung eingespart wird. Da die Berechnung des Hartree-Fock-Austauschterms ebenfalls Vierzentrenintegrale benötigt, dieser aber wegen der nicht-lokalen Eigenschaften des HF-Austauschs nicht über die RI-Approximation angenähert werden kann, bringt die RI-Näherung für Hartree-Fock-Berechnungen keinen Vorteil.

Analoges gilt für Dichtefunktionalrechnungen unter Verwendung von Hybridfunktionalen, die ebenfalls auf den HF-Austausch zurückgreifen.

Gleichung (48) ist dann exakt, wenn die Auxiliardichte exakt gleich der Dichte q ist, d.h. wenn die Minimierungsbedingung (47) Null liefert. Damit diese Eigenschaft im Verlauf einer Berechnung mit gleichbleibender Genauigkeit erfüllt werden kann, müssen die in der Berechnung verwendeten Atomorbitale κ und die Basisfunktionen φ der Auxiliardichte eng aufeinander abgestimmt sein. Darum können bei RI-Rechnungen nur solche Basissätze verwendet werden, für die auch zugehörige Auxiliarbasis[116-118] für die Darstellung der Auxiliardichte vorhanden sind.

3.4.5. Leistungsfähigkeit von DFT-Methoden

In diesem Abschnitt soll kurz auf die Qualität der Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Dichtefunktionalen erhalten werden können, eingegangen werden. Die Angaben bezüglich der Qualität von Geometrien und Energien sind in der zitierten Originalliteratur[119-122], sowie einigen Übersichtsartikeln[83,95,123-125] zusammengefasst. Einen exzellenten Überblick bieten auch die entsprechenden Kapitel aus dem Buch von Koch und Holthausen[36].

Performance bei Geometriedaten

Bei der Berechnung von Geometriedaten einfacher organischer Verbindungen zeigt bereits die LDA-Näherung eine beachtliche Genauigkeit, die allerdings etwas schlechter als die der MP2 Methode ist. Einfachbindungen zwischen Elementen der ersten Periode werden auf diesem Niveau systematisch etwas zu kurz, Wasserstoffbindungen sowie Dreifachbindungen etwas zu lang berechnet. Die Verwendung gradientenkorrigierter Funktionale (GGAs) wie z.B. des BP86-Funktio-

Tabelle 3: Durchschnittliche absolute und maximale Abweichung der Geometriedaten der Verbindungen des G2 Sets aus [120].

Methode	Bindungen [Å]		Winkel [°]	
	avg	max	avg	max
HF	0.020	0.134	1.16	3.17
MP2	0.015	0.100	0.67	1.32
LDA	0.02 ^a		1.9 ^a	
BP86	0.022	0.090	0.96	2.90
B3LYP	0.013	0.055	0.62	1.69

^a Daten aus [119]. Nur ein Subset von 32 Molekülen wurde berücksichtigt.

nals kann zwar einige dieser systematischen Fehler beheben, bringt aber insgesamt keine Verbesserung der Geometrien. Erst die Verwendung von Hybridfunktionalen (z.B. B3LYP), die ca. 20% HF-Austausch beimischen, kann die Fehler etwa halbieren. Damit werden bereits Genauigkeiten erreicht[126,127], die nur durch hochwertige und extrem aufwendige Optimierungen auf Coupled-Cluster-Niveau verbessert werden können. Eine Übersicht über die durchschnittlichen Abweichungen in den Geometriedaten der Verbindungen des G2 Testsets[128], einem Satz von 55 organischen und anorganischen Verbindungen des Wasserstoffs und der ersten Periode, ist in Tabelle 3 gezeigt. Ähnliche Werte erhält man auch aus Untersuchungen, die Hauptgruppenelemente der zweiten[121] und dritten[122] Periode enthalten. Alle Verfahren liefern Geometriedaten, die mindestens als zufriedenstellend zu bezeichnen sind. Die größten Fehler treten bei komplizierten Einzelfällen, wie dem Cl_2 oder dem Li_2 Molekül auf.

Als Faustregel kann man zur *Geometrieoptimierung von Hauptgruppenverbindungen* etwa die folgende Abstufung bezüglich der Genauigkeit der Methoden aufstellen:

$$\text{HF} < \text{LDA} \approx \text{GGA} < \text{MP2} \approx \text{Hybridfunktionale (B3LYP)}$$

Zur Qualität der Geometriedaten bei Verbindungen der Übergangsmetalle existieren im Gegensatz zu den Hauptgruppenelementen kaum systematische Untersuchungen, die unterschiedliche Molekülklassen umfassen. Aus den vorhandenen Übersichten einzelner Verbindungsklassen[95,124,129] lassen sich bezüglich geschlossenschaliger Verbindungen folgende Punkte festhalten:

1. Für die Berechnung geschlossenschaliger Übergangsmetallverbindungen sind gradientenkorrigierte Dichtefunktionale und Hybridfunktionale gleichermaßen gut geeignet.
2. Diese Funktionale zeigen über die ganze Breite der Verbindungsklasse gute Ergebnisse. Insbesondere werden auch gute Ergebnisse bei solchen Verbindungsklassen erzielt, bei denen andere Verfahren versagen, wie z.B. Übergangsmetallverbindungen in niedriger Oxidationsstufe (HF) oder Verbindungen der Elemente des ersten d-Blocks (MP2).
3. Im Gegensatz zu den *ab initio* Verfahren ist bei den DFT-Methoden kein systematischer Trend in den verbleibenden Fehlern erkennbar.

Diese Ergebnisse haben sich insbesondere auch für Rhodium-Verbindungen in niedrigen Oxidationsstufen bestätigt[72].

Performance bei relativen Energien

Während Geometriedaten in der Regel schon auf vergleichsweise niedrigem theoretischen Niveau zufriedenstellende Genauigkeit erreichen, reagieren Energieberechnungen meist deutlich empfindlicher auf die Wahl der verwendeten Methode oder des verwendeten Basissatzes. Dementsprechend zeigen auch die verschiedenen Dichtefunktionale untereinander bei der Energieberechnung deutlichere Unterschiede. Auf dem Gebiet anorganischer und organischer Hauptgruppenverbindungen der ersten und zweiten Periode sind in den letzten Jahren eine Reihe von Arbeiten erschienen, die sich systematisch mit der Genauigkeit von

berechneten Atomisierungsenergien, Reaktionsenthalpien,

Ionisierungspotentialen,

Protonen- und Elektronenaffinitäten auseinandersetzen[119,130-133].

Einige dieser Arbeiten sind in einem Übersichtsartikel bzw. Buchkapitel zusammengefasst[36,134].

Alle Studien basieren auf standardisierten Testsets (G2, G2/97, G3/99), von denen sie teilweise nur eine Auswahl von Mole-

külen und Reaktionen verwenden. Obwohl die berichteten Genauigkeiten der Methoden in den einzelnen Studien geringfügig unterschiedlich ausfallen, ist ein eindeutiger Trend zu erkennen. Er ist an Hand der Atomisierungsenergien, also der Energien, die für die Aufspaltung eines Moleküls in isolierte Atome benötigt werden, in Tabelle 4 exemplarisch gezeigt. Bei der Bewertung der Absolutwerte sollte berücksichtigt werden, dass Atomisierungsenergien die am weitaus schwierigsten zu berechnenden Energien sind, da sie mit einer maximalen Veränderung der elektronischen Struktur einhergehen.

Die Daten belegen einen eindeutigen Trend, der sich in allen Untersuchungen findet und die Genauigkeit der verwendeten Methoden in die folgende Reihenfolge bringt:

$$\text{HF} \ll \text{LDA} \ll \text{MP2} < \text{BP86} < \text{BLYP} \ll \text{B3LYP}$$

Tabelle 4: Durchschnittliche absolute und maximale Abweichung der Atomisierungsenergien der Moleküle des G2 Sets bei zwei verschiedenen Basissätzen (kcal/mol). Daten aus [120].

Methode	6-31G(d)-Basis		6-311+G(3df,2p)	
	avg	max	avg	max
HF	80.52	184.3	74.50	170.0
MP2	16.04	40.3	7.43	25.4
LDA ^a	35.7			
BLYP	5.31	18.8	4.95	15.8
BP86	7.23	24.0	10.32	25.4
B3LYP	5.18	31.5	2.20	8.4

^a Subset aus 35 Verbindungen. Daten aus [119].

Das B3LYP Hybridfunktional zeigt bei der Verwendung großer Basissätze mit einer durchschnittlichen Abweichung von 2.2kcal/mol eine beeindruckende Genauigkeit, die sich mit denen der erheblich aufwendigeren CCSD(T)-Berechnungen bei vergleichbaren Basissätzen (durchschnittlicher Fehler: 3.4kcal/mol)[135] gut messen lassen kann. Bei diesem Vergleich ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Parameter des B3LYP-Funktionals am G2-Testsatz gefittet wurden, das Funktional für diese Molekülklasse also besonders gute Ergebnisse liefern sollte. In der Tat verschlechtern sich die durchschnittlichen Abweichungen auf bis zu 7kcal/mol, wenn man weitere Moleküle zum Testsatz hinzufügt[121].

Zur Genauigkeit von Dichtefunktionalenergien bei Übergangsmetallverbindungen sind keine großen und systematischen Studien bekannt. Eine kompakte Übersicht zu den vorhandenen Daten findet sich in [36]. Systematische Studien zu den Dissoziationsenergien einzelner Verbindungsklassen (z.B. TM-H⁺, TM-CH₂⁺, TM-CH₃⁺, TM-O⁺[136], TM-OH⁺[137]) deuten auf einen durchschnittlichen Fehler von 5-10kcal/mol für diese offenschaligen Systeme hin. Für geschlossenschalige Verbindungen dürften die Fehler etwas darunter liegen[83]. Weitere Details zu diesen Studien finden sich im Ergebnisteil im Kapitel 1.2. Auch wenn die verhältnismäßig großen Fehlergrenzen im Kontext der oft beachtlichen Fehler der experimentellen Referenzwerte gesehen werden müssen, bleibt die zuverlässige Vorhersage von Bindungsenergien von Übergangsmetallkomplexen eine der großen Herausforderungen für die theoretische Chemie. Für Übergangsmetallverbindungen konnte bisher kein Dichtefunktional gefunden werden, das bezüglich Zuverlässigkeit und Genauigkeit mit dem B3LYP-Funktional bei den (leichten) Hauptgruppenverbindungen vergleichbar wäre. Daher kann die Quintessenz, die Koch und Holthausen am Ende ihres Buchkapitels[138] zur Genauigkeit von Dichtefunktionalmethoden bei Übergangsmetallverbindungen ziehen, nicht überbewertet werden, wenn sie feststellen:

„However – and this is certainly one of your main conclusions of this chapter – for every system under investigation, the importance of calibrating the performance of the chosen strategy against appropriate reference results cannot be overemphasized.”

4. Berechnung molekularer Eigenschaften

4.1. Molekülgeometrie

Die effiziente Bestimmung von Geometrieparametern gehört neben der Berechnung relativer Energien zu den zentralen Aufgaben in der Theoretischen Chemie. Dabei steht die Suche nach Gleichgewichtsgeometrien und Übergangszuständen im Vordergrund. Zu ihrer Bestimmung wird nicht die Lösung der Schrödingergleichung für die Kerne (6) angestrebt, sondern es wird vielmehr auf Algorithmen zurückgegriffen, die möglichst effizient sogenannte stationäre Punkte der Energiehyperfläche aufsuchen. Für kleine bis mittlere Systeme, wie sie mit gängigen quantenchemischen Methoden untersucht werden können, haben sich Verfahren, die auf dem Newton-Raphson Ansatz zurückgehen, als die praktikabelsten herausgestellt. Voraussetzung für eine effiziente Anwendung ist allerdings, dass für das verwendete Verfahren zur Energieberechnung auch ein analytischer Gradient, d.h. die Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten, vorhanden ist. Ein guter Überblick über verschiedene Optimierungsverfahren findet sich in [31].

Stationäre Punkte auf der Potentialhyperfläche zeichnen sich dadurch aus, dass die erste Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten an diesem Punkt verschwindet. Charakterisiert werden die stationären Punkte anhand der zweiten Ableitungen der Energie nach den $3N$ Kernkoordinaten, die in einer $(3N-6) \times (3N-6)$ -Matrix, der sogenannten Hesse-Matrix, zusammengefasst sind. N bezeichnet hierbei die Anzahl der Atome. Diagonalisierung dieser Matrix liefert die Kraftkonstanten der Normalmoden der Molekülschwingungen; die zu den Kraftkonstanten gehörenden Eigenvektoren geben die Auslenkungsrichtung der betreffenden Normalmode an (vgl. Kapitel 4.2, Seite 43). Minima der Potentialhyperfläche zeichnen sich dadurch aus, dass alle Kraftkonstanten positiv und somit alle Schwingungsfrequenzen reell sind. Findet sich genau eine negative Kraftkonstante, so liegt ein Sattelpunkt erster Ordnung vor, der einem Übergangszustand erster Ordnung entspricht. Die zugehörige Normalmode zeigt die Richtung an, in der die beiden Minima zu finden sind, die durch den Übergangszustand verbunden werden.

Suche nach Energieminima

Bei den auf dem Newton-Raphson-Verfahren basierenden Methoden wird die Energie eines zu bestimmenden neuen Punktes $x^{(k+1)}$ auf der Potentialhyperfläche durch eine Taylor-Reihe um die Energie des aktuellen Punkt $x^{(k)}$ entwickelt:

$$E(x^{(k+1)}) = E(x^{(k)}) + p^{(k)} g^{(k)} + \frac{1}{2} p^{(k)} H^{(k)} p^{(k)} + \dots \quad (49)$$

Dabei sind $g^{(k)}$ der Gradient und $H^{(k)}$ die Hesse-Matrix am Punkt $x^{(k)}$ und $p^{(k)}$ der Korrekturvektor, der vom alten Punkt $x^{(k)}$ zum neuen Punkt $x^{(k+1)}$ zeigt:

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} + p^{(k)} \quad (50)$$

Eine analoge Entwicklung lässt sich auch für den Gradienten $g^{(k+1)}$ durchführen. Ist $x^{(k+1)}$ ein stationärer Punkt, so muss $g^{(k+1)}$ gleich null sein. Unter der Annahme der harmonischen Näherung bricht die Taylor-Reihe der Energie (49) nach dem dritten, die Taylor-Reihe des Gradienten nach dem zweiten Glied ab. Als Korrekturfaktor $p^{(k)}$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} g^{(k+1)} &= g^{(k)} + H^{(k)} p^{(k)} = 0 \\ \Leftrightarrow p^{(k)} &= -(H^{(k)})^{-1} g^{(k)} \end{aligned} \quad (51)$$

Wenn die Schwingungsmoden exakt der harmonischen Näherung gehorchen würden, so würde der Newton-Raphson-Algorithmus in einem Schritt das Minimum erreichen. Die Quasi-Newton-Raphson Verfahren gehen von dem harmonischen Verhalten auch in größeren Entfernungen vom Minimum aus und berechnen den Korrekturvektor $p^{(k)}$ an jedem während der Optimierung erreichten Punkt aus dem Gradienten $g^{(k)}$ und einer (eventuell nur genäherten) inversen Hesse-Matrix $G^{(k)}$:

$$p^{(k)} = -G^{(k)} g^{(k)} \quad (52)$$

Da die harmonische Näherung nicht exakt erfüllt ist, tasten sich die Quasi-Newton-Raphson Verfahren schrittweise an das gesuchte Minimum heran, wobei die Konvergenzgeschwindigkeit stark von der konkreten Ausführung des Verfahrens abhängt. Die Unterschiede der einzelnen Verfahren liegen in der Wahl einer genäherten Start-Hesse-Matrix und in den Verfahren zur Aktualisierung dieser Matrix im Verlauf der Optimierung. Ein sehr effizientes Verfahren ist der von Bernhard Schlegel entwickelte BERNY-Algorithmus[139,140].

Suche nach Übergangszuständen

Die Suche nach Übergangszuständen stellt eine besondere Herausforderung für die Geometrieoptimierung dar, da genau ein Eigenwert der Hesse-Matrix negativ sein muss. Die gesuchte Struktur muss also ein Maximum der Energie bezüglich exakt einer Normalmode sein und gleichzeitig ein Minimum bezüglich aller anderen Moden.

Die hohe Effizienz des Berny-Algorithmus bei der Suche nach Energieminima hat zu seiner Modifikation für die Anwendung auf Übergangzustandssuchen geführt. Dabei hat sich herausgestellt, dass eine gute Startgeometrie sowie eine exakte Berechnung der Hessematrix notwendig sind, um den Algorithmus erfolgreich anwenden zu können.

Eine Methode, bei der man seine Suche auch weitab vom Übergangszustand beginnen kann, ist der Eigenvector-Following (EF)-Algorithmus[141,142]. Hier wird bei der Angabe der Optimierungskoordinaten eine Mode festgelegt, die in der imaginären Mode des Übergangszustands dominieren soll. Entlang dieser Mode wird die Energie in Richtung eines stationären Punktes nicht minimiert sondern maximiert.

Eine Erweiterung des EF-Algorithmus ist das Quadratic Synchronous Transit 3- oder QST3-Verfahren[141,143,144]. Beim QST3-Verfahren werden die Strukturen des Edukts E, des Produkts P und eines geratenen Übergangszustands X vorgegeben. Während der ersten 5 Optimierungsschritte wird durch die Punkte E, X und P ein Kreisbogen gelegt, entlang dessen Tangente im geratenen Übergangszustand X ein aufsteigender Schritt vollzogen wird. Der neue Punkt X' bildet dann den genäherten Übergangszustand für den nächsten Schritt. Ist nach fünf Schritten kein stationärer Punkt erreicht, so wird auf den EF-Algorithmus umgestellt. Dabei wird entweder der Normalmode zum kleinsten Eigenwert gefolgt oder, sofern vorhanden, einer Normalmode mit hinreichend großer Überlappung mit dem letzten Tangentenvektor. Wegen der Einbeziehung von Edukt- und Produktgeometrie ist im QST3-Verfahren die gesuchte Reaktion vollständig charakterisiert: Es wird genau vorgegeben, welches Atom im Edukt über welche Position im Übergangszustand in welches Produktatom überführt werden soll. Alternative Reaktionswege, die sich beispielsweise in der wandernden Gruppe, nicht aber im Produkt, unterscheiden, können so klar differenziert und einzeln untersucht werden.

Verfolgung von Reaktionspfaden

Hat man einen Übergangszustand auf der Potentialhyperfläche gefunden und durch Berechnung der Hesse-Matrix nachgewiesen, dass er tatsächlich genau eine imaginäre Frequenz aufweist, so stellt sich die Frage, welche beiden Minima dieser Übergangszustand nun verbindet. In vielen Fällen ist diese Frage bereits an Hand seiner Geometrie sowie durch die Richtung des Eigenvektors zum negativen Eigenwert ausreichend beantwortet. Für die übrigen Fälle kommt man nicht umhin, den Reaktionspfad vom Übergangszustand zu den beiden Produkten explizit zu verfolgen. Hierbei stellt sich das prinzipielle Problem, wie ein Reaktionspfad überhaupt definiert werden kann, wo doch Moleküle während sie reagieren gleichzeitig auch schwingen und rotieren, also ständig Energie zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden austauschen.

Eine breite Akzeptanz hat die Definition des Reaktionspfads in Form der Intrinsischen Reaktionskoordinate[145,146] (IRC) gefunden. Sie ist definiert als der Pfad steilsten Abstiegs vom Übergangszustand zu den Edukten bzw. Produkten, wenn die Potentialhyperfläche mittels massegewichteter kartesischer Koordinaten beschrieben wird. Ein praktikabler Ansatz zur Verfolgung der IRC ist von Schlegel[147-149] vorgeschlagen und in das Programmpaket GAUSSIAN implementiert worden. Bei dessen Anwendung auf Übergangsmetallkomplexe haben sich oft technische Schwierigkeiten offenbart, so dass dieses Verfahren im Rahmen dieser Arbeit kaum Anwendung fand.

Eine preiswerte Alternative, der IRC näherungsweise zu folgen, besteht in der Berechnung des ‚Dynamic Reaction Path‘(DRP)[150]. Hierzu wird eine Moleküldynamik-Simulation unter Energiekonservierung durchgeführt. Als Startpunkte für zwei getrennte Rechnungen dienen zwei Geometrien, die ausgehend vom Übergangszustand durch minimale Auslenkung entlang der imaginären Mode einmal in positive und einmal in negative Richtung erhalten werden. Die Startgeschwindigkeit der Kerne beträgt 0, so dass die Kerne ihre kinetische Energie durch ‚hinabgleiten‘ entlang des DRPs auf der Potentialhyperfläche aus der potenziellen Energie des Übergangszustands gewinnen müssen. DRPs enden nicht genau am Minimum, sondern vollführen Schwingungen um die Gleichgewichtsgeometrie. Die Amplituden der Schwingung hängen dabei von der Barrierenhöhe des Übergangszustands ab.

4.2. Schwingungsfrequenzen

Zur Berechnung von Schwingungsfrequenzen ist die Schrödingergleichung der Kerne (6) zu lösen. In dieser Gleichung taucht die elektronische Energie als kontinuierliches Potential $E_e(R)$ auf. Da die Berechnung der elektronischen Energie sehr aufwendig ist, wird im Normalfall nicht die exakte elektronische Energie berechnet, sondern es wird ein vereinfachtes Modellpotential angenommen. Das einfachste Modellpotential ist das der harmonischen Näherung, was einen quadratischen Verlauf der elektronischen Energie um die Gleichgewichtsgeometrie R_0 annimmt. Die Potentialfunktion kann dann als Taylor-Reihe um die Gleichgewichtsgeometrie entwickelt werden, die wegen der harmonischen Näherung nur drei Terme umfasst:

$$E_e(R) = E_e(R_0) + \left(\frac{\partial E_e}{\partial R} \right) (R - R_0) + \frac{1}{2} (R - R_0) \left(\frac{\partial^2 E_e}{\partial R^2} \right) (R - R_0) \quad (53)$$

Der Nullpunkt der Potentialfunktion kann beliebig gewählt werden, also z.B. $E_e(R_0) = 0$, so dass der erste Term aus Gleichung (53) verschwindet. Die Ableitung im zweiten Term ist ebenfalls 0, da dies der Definition von stationären Punkten (vgl. Kapitel 4.1) entspricht. Es verbleibt also nur der dritte Term, der die zweiten Ableitungen der elektronischen Energie nach allen Kernkoordinaten, also eine $(3N \times 3N)$ -Matrix enthält, wobei N die Anzahl der Kerne ist. Da R ein Vektor ist, der alle $3N$ Kernkoordinaten enthält, ist Gleichung (53) eine Matrixgleichung, die über die Hesse-Matrix alle Kerne aneinander koppelt. Durch Umwandlung in massengewichtete Koordinaten und anschließende Diagonalisierung kann die Hessematrix in eine Diagonalmatrix umgewandelt werden, so dass Gleichung (53) für nicht-lineare Moleküle in $(3N-6)$ bzw. für lineare Moleküle in $(3N-5)$ voneinander unabhängige Gleichungen für jede Normalschwingung aufgespalten werden kann. Jede Normalschwingung entspricht dabei einem Eigenvektor der Hesse-Matrix. Die Lösung der Schrödingergleichung (6) ist dann ein Produkt aus Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators. Die Frequenzen der Normalschwingungen lassen sich über die einfache Gleichung

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\epsilon_i} \quad (54)$$

aus den Eigenwerten ϵ_i der Hesse-Matrix gewinnen.

Der beschriebene Ansatz vernachlässigt die Anharmonizität der Molekülschwingung. Eine Übersicht aus 16 Verbindungen des Wasserstoffs und der

ersten Periode[135] zeigt, dass Anharmonizitätseffekte die Nullpunktsschwingungsenergien dieser Verbindungen in der Größenordnung von 0.03-2.4kJ/mol senken, was 0.5 – 2% der gesamten Schwingungsenergie entspricht. Schwerer als dieser Fehler wiegen die (systematischen) Fehler aus der Bestimmung der elektronischen Wellenfunktion[138]. Vergleiche mit experimentell bestimmten Schwingungsenergien haben gezeigt, dass eine Skalierung der berechneten Schwingungsenergien mit einem konstanten Faktor die Ergebnisse deutlich verbessert. So werden Frequenzen auf Hartree-Fock-Niveau beispielsweise oft mit einem Faktor von ≈ 0.9 skaliert. Für Dichtefunktionalmethoden hat sich hingegen gezeigt, dass unskalierte Frequenzen bereits sehr gute Übereinstimmungen mit dem Experiment bieten. So haben Scott und Radom[151] in einer ausführlichen Studie an 122 Molekülen Skalierungsfaktoren für Dichtefunktionalmethoden gefunden, die in der Nähe von 1 und damit an den unskalierten Frequenzen liegen (BP86: 0.9914, B3LYP: 0.9614).

4.3. NMR-chemische Verschiebungen

Die Messung NMR-chemischer Verschiebungen ist in der experimentellen Chemie ein sehr wichtiges Werkzeug zur Strukturaufklärung. Seit den Arbeiten von Ramsey[152,153] aus den frühen 50er Jahren steht das theoretische Gerüst zur Berechnung der chemischen Verschiebung bereit. Jedoch konnte es bis Anfang der 80er Jahre kaum erfolgreich angewendet werden, da zur Berechnung der chemischen Verschiebung eine sehr genaue Berechnung der elektronischen Struktur Voraussetzung ist. Heute ist die theoretische Behandlung NMR-chemischer Daten ein sehr aktives Feld der Methodenentwicklung und Anwendung, das in einer Vielzahl von Buchkapiteln und Übersichtsartikeln zusammengefasst ist. Einen guten Einstieg in das Gebiet bieten beispielsweise [154-157].

Die experimentell gemessene chemische Verschiebung ist definiert als die Differenz der Resonanzfrequenz eines Kerns der Probe gegenüber der eines Standards, normiert auf die Arbeitsfrequenz ν_0 des Spektrometers:

$$\delta = \frac{\nu_{Standard} - \nu_{Probe}}{\nu_0} * 10^6 \text{ ppm} \quad (55)$$

Die Resonanzfrequenz berechnet sich aus der Energiedifferenz der möglichen Einstellungen des Kernspins gegenüber dem angelegten äußeren Magnetfeld. Die Energiedifferenz wiederum ist proportional zur chemischen

Abschirmungskonstante σ , die sich aus dem Unterschied zwischen dem äußeren Magnetfeld und dem lokalen Magnetfeld am Kernort ergibt. Die Abschirmung entsteht durch die sich *bewegenden elektrisch geladenen* Elektronen, deren durch die Bewegung induziertes Magnetfeld mit dem äußeren Magnetfeld einerseits und dem magnetischen Kernmoment der Kerne andererseits wechselwirkt. Die chemische Abschirmkonstante σ ist damit eine elektronische Eigenschaft des Moleküls, die nur parametrisch vom magnetischen Moment der Kerne abhängt.

Durch die Wechselwirkungen des induzierten Magnetfelds der sich bewegenden Elektronen mit dem äußeren Magnetfeld und dem magnetischen Moment der Kerne wird die *kinetische Energie* der Elektronen beeinflusst. Der Grad der Wechselwirkung sollte daher an der Energie E der elektronischen Wellenfunktion, genauer gesagt an deren Ableitung nach dem äußeren Magnetfeld B einerseits und dem magnetischen Kernmoment μ andererseits ablesbar sein:

$$\sigma = \frac{\partial^2 E}{\partial B \partial \mu} \quad (56)$$

Da sowohl B als auch μ Vektoren sind, die drei Raumrichtungen als Komponenten haben, existieren folglich auch $3 \times 3 = 9$ partielle Ableitungen. σ ist folglich ein 3×3 -Tensor. Außer bei Festkörper-NMR Messungen wird in der Regel ein isotroper Wert der Abschirmungskonstante gemessen, welcher der Spur des Tensors entspricht.

Prinzipiell ist die Abschirmungskonstante einfach mit Hilfe der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie zu berechnen[31]. Die Operatoren, welche die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern- und dem externen Magnetfeld beschreiben, werden hierzu als Störung des ungestörten, feldfreien Hamiltonoperators betrachtet. Es ergibt sich aber ein fundamentales Problem, das durch die Quantisierung des Wechselwirkungsoperators entsteht. Wie oben angedeutet wirkt das magnetische Feld auf die kinetische Energie der Elektronen und modifiziert den im Hamiltonoperator für die kinetische Energie zuständigen Impulsoperator \hat{p} in den generalisierten Impulsoperator $\hat{\pi}$ mit

$$\hat{\pi} = \hat{p} + A \quad (57)$$

wobei A der Operator des dem Magnetfeld zugeordneten Vektorpotentials ist. Dieses Vektorpotential steht mit dem Magnetfeld B gemäß

$$B = \nabla \times A \quad (58)$$

in Beziehung, wobei $\nabla \times$ der sogenannte Curl-Operator ist. Das Problem liegt nun darin, dass Gleichung (58) A nur bis auf eine Konstante, genauer gesagt eine von den Raumkoordinaten des Elektrons unabhängige Funktion, bestimmt, da der Ableitungsoperator $\nabla \times$ angewendet auf eine solche Funktion stets Null liefert. Per Konvention wird diese konstante Funktion definiert zu $-\bar{R}_G$, so dass sich A ergibt als

$$\bar{A}(\bar{r}) = \frac{1}{2} \bar{B} \times (\bar{r} - \bar{R}_G) \quad (59)$$

\bar{R}_G wird als Eichursprung bezeichnet. Durch diese Abhängigkeit des Hamiltonoperators vom Eichursprung werden folglich auch alle Ableitungen der Energie nach Magnetfeldern eichursprungsabhängig. Für die exakte Wellenfunktion sollten sich die Beiträge von \bar{R}_G zu den Ableitungen exakt auslöschen, so dass die Observable σ unabhängig von der Wahl des Eichursprungs ist. Unglücklicherweise ist dies für genäherte Wellenfunktionen nicht mehr der Fall; die berechnete chemische Abschirmkonstante wird damit abhängig von der Wahl des Eichursprungs, was physikalisch unsinnig ist. Zwei Wege, die Abhängigkeit vom Eichursprung zu umgehen, werden derzeit in der Praxis angewendet: das ‚Individual Gauge for Localized Orbitals‘ IGLO Verfahren von Kutzelnigg und Mitarbeitern[158], sowie der ‚Gauge Including Atomic Orbitals‘ GIAO-Ansatz, der auf einen Ansatz von London[159] aus dem Jahre 1937 zurückgeht. Der IGLO-Ansatz verwendet für jedes Orbital einen eigenen Eichursprung, den er im Ladungsschwerpunkt des Orbitals lokalisiert. Dazu müssen die Orbitale zunächst lokalisiert werden, was die Ergebnisse in einigen Fällen vom gewählten Lokalisierungsverfahren abhängig macht.

Beim GIAO Ansatz wird die Ursprungsabhängigkeit in die verwendeten Basisfunktionen integriert, indem diese über einen Phasenfaktor an den Eichursprung gekoppelt werden. Durch diesen Trick werden sämtliche Integrale über diese Basisfunktionen unabhängig vom Eichursprung, wodurch alle Observablen, also auch σ , unabhängig werden. Allerdings ist nun die Wellenfunktion selbst über diesen Phasenfaktor vom Eichursprung abhängig.

In der Praxis haben sich beide Verfahren bewährt. Allerdings ist das IGLO Verfahren aktuell nur im Programmpaket DEMON verfügbar, während andere quantenchemische Programme auf des GIAO-Verfahren zurückgreifen.

5. Berechnung thermodynamischer Daten

Die Thermodynamik beschreibt das makroskopische Verhalten eines Ensembles mikroskopischer Teilchen. Zentrale Größen der Thermodynamik sind die Innere Energie U , welche die Gesamtenergie des Ensembles bildet, und die Freie Energie A , die als ‚nutzbare‘ Energie des Ensembles verstanden werden kann. Aus diesen beiden Größen kann man durch Kombination und partielle Differentiation alle weiteren thermodynamischen Größen wie Enthalpie, Entropie oder Wärmekapazitäten ableiten. Die makroskopischen Energiegrößen U und A sind mit den mikroskopischen Zuständen (Rotations- und Schwingungsniveaus, elektronische Zustände) der Teilchen des Ensembles verknüpft. Bindeglied zwischen der makroskopischen und der mikroskopischen Welt ist die statistische Thermodynamik, die sich mit der Verteilung der Gesamtenergie des Ensembles auf die einzelnen Freiheitsgrade des Systems (wie z.B. Translations-, Rotations- oder Schwingungsfreiheitsgrade der einzelnen Partikel) beschäftigt. Zentrale Größe der statistischen Thermodynamik ist die Zustandssumme q (für ein Teilchen) bzw. Q (für das ganze Ensemble), die als ein Maß für die Anzahl an ‚effektiv‘ populierte Zuständen des Teilchens bzw. des Systems aufgefasst werden kann:

$$q = \sum_i^{\text{alle Zustände}} e^{\frac{-\epsilon_i}{kT}} = \sum_i^{\text{alle Energieniveaus}} g_i e^{\frac{-\epsilon_i}{kT}}$$

$$Q = q^N \quad (\text{unterscheidbare, nicht - interagierende Partikel}) \quad (60)$$

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (\text{ununterscheidbare, nicht - interagierende Partikel})$$

In dieser Gleichung gibt N die Anzahl an Teilchen des Ensembles, ϵ_i die Energie des betrachteten Zustands, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur des Systems an. Aus der Zustandssumme lassen sich bequem U und A bestimmen.

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (61)$$

$$A = -kT \ln Q$$

U und A wiederum bestimmen weitere makroskopische Größen wie Druck, Wärmekapazität, oder die thermodynamischen Funktionen Enthalpie, Entropie und freie Enthalpie:

$$\begin{aligned}
P &= -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \\
C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\
H &= U + PV \\
S &= \frac{U - A}{T} = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \\
G &= A + PV = H - TS
\end{aligned} \tag{62}$$

Nach Gleichung (60) kann die Zustandssumme Q des Ensembles aus dem Produkt der molekularen Zustandssummen q berechnet werden. Die molekulare Zustandssumme beschreibt die Verteilung der Moleküle auf ihre äußeren (Translations-), sowie ihre inneren (Rotations-, Schwingungs- und elektronischen) Freiheitsgrade und setzt sich als Produkt der Zustandssummen der einzelnen Freiheitsgrade zusammen:

$$q_{\text{Molekül}} = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{elec}} \tag{63}$$

Weitere Freiheitsgrade, beispielsweise unterschiedliche relative Einstellungen des Kernspins, werden meist vernachlässigt.

Die Zustandssumme q_{trans} der Translation kann sehr einfach aus der quantenmechanischen Betrachtung des Teilchens im dreidimensionalen Kasten erhalten werden. Sie hängt damit neben der Temperatur ausschließlich von der Masse des Moleküls und dem Volumen des Kastens ab.

Zur Bestimmung der Zustandssumme q_{rot} muss die Schrödingergleichung des dreidimensionalen Kreisel gelöst werden, der für Routineanwendungen als starr (keine Zentrifugaldehnung) angenommen werden kann. Für Spezialfälle (linearer, symmetrischer, sphärischer Kreisel) existieren relativ einfache Ausdrücke[160,161], für den allgemeinen Fall gute Näherungen[31]. In jedem Fall werden zur Berechnung von q_{rot} nur die Hauptträgheitsachsen mit den zugehörigen Trägheitsmomenten benötigt, die sich allein aus der Molekülgeometrie ergeben.

Zur Bestimmung von q_{vib} müssen alle Schwingungsniveaus des Moleküls bekannt sein. Für Routineanwendungen greift man dazu auf die harmonische Näherung zurück, so dass sich die Schwingungsmodi des Moleküls wie $3N-5$ bzw. $3N-6$ ungekoppelte harmonische Oszillatoren verhalten, q_{vib} also ein Produkt der Zustandssummen der einzelnen harmonischen Oszillatoren ist. Für Übergangszustände fällt ein weiterer Freiheitsgrad (die Normalmode der Reaktionskoordinate) weg, so dass sich für Übergangszustände $3N-6$ (lineare)

bzw. 3N-7 (nicht-lineare Moleküle) ungekoppelte harmonische Oszillatoren ergeben. Die Energieniveaus der Schwingungszustände eines Oszillators ergeben sich aus der quantenmechanischen Betrachtung des harmonischen Oszillators, wobei als Kraftkonstante der Eigenwert der Hesse-Matrix des Moleküls verwendet wird (vgl. Kapitel 4.2). Zur Bestimmung von q_{vib} ist daher eine Berechnung der zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten (Hesse-Matrix) erforderlich.

Zur Berechnung von q_{elec} wird man – von wenigen Ausnahmen wie Atomen/Molekülen mit quasi entarteten Grundzuständen abgesehen – bei Raumtemperatur nur einen einzigen Term berücksichtigen müssen, da die Populierung von elektronisch angeregten Zuständen wegen der großen Energiedifferenz zwischen den Zuständen verglichen mit der thermischen Energie kT nicht stattfindet. Interessiert man sich ausschließlich für eine Molekülsorte, kann man die elektronische Energie des Grundzustands bequem als Nullpunkt der Energieskala definieren, so dass q_{elec} gleich dem Entartungsgrad des Grundzustands ($g=1$ für Singulett, $g=2$ für Doublett, $g=3$ für Triplett etc) wird:

$$q_{\text{elec}} = g e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} = g e^{\frac{0}{kT}} = g \quad (64)$$

Möchte man thermodynamische Daten verschiedener Moleküle vergleichen (z.B. um freie Reaktionsenthalpien zu berechnen), so muss sicher gestellt sein, dass die Nullpunkte der elektronischen Energie der verschiedenen Moleküle identisch sind. Dies kann man beispielsweise dadurch erreichen, dass man die Differenz der elektronischen Grundzustandsenergie ΔE_0 der Reaktionspartner zu den berechneten thermodynamischen Größen wie ΔG oder ΔH hinzuaddiert. Eine äquivalente Betrachtungsweise dazu ist, die Übergangszustände oder Produkte einer Reaktion als ‚elektronisch angeregte‘ Zustände des Edukts aufzufassen, alle elektronischen Energien also auf ein gemeinsames Eduktmolekül zu beziehen. In diesem Fall ergibt sich

$$\begin{aligned} q_{\text{elec}}^{\text{Edukt}} &= g_{\text{Edukt}} \\ q_{\text{elec}}^{\text{TS}} &= g_{\text{TS}} e^{\frac{\Delta E^\ddagger}{kT}} \\ q_{\text{elec}}^{\text{Produkt}} &= g_{\text{Produkt}} e^{\frac{\Delta E^{\text{Reac}}}{kT}} \end{aligned} \quad (65)$$

III. Stand der Forschung

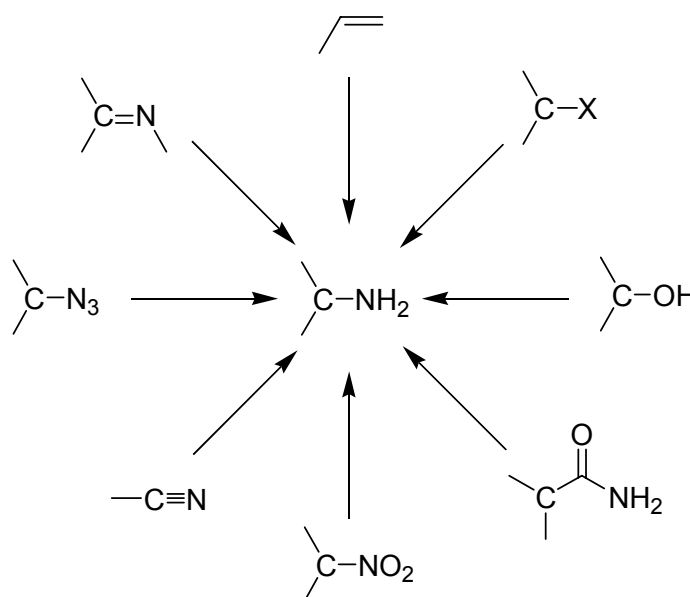
Im Teil III dieser Arbeit wird ein Einblick in den aktuellen Kenntnisstand zur Synthese von Aminen und den mit diesen Synthesen verbundenen Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus gegeben. Das einleitende Kapitel ‚Darstellung von Aminen‘ enthält eine Übersicht über die verschiedenen Zugangswege zur Verbindungsklasse der Amine; es dient als Rundschau über das riesige Themengebiet. Im zweiten Kapitel liegt der Fokus auf der Addition von Aminen an C-C Mehrfachbindungen, der Klasse von Reaktionen also, aus der der Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit entnommen ist. Dabei kann wegen der Größe des Gebiets nur eine Auswahl wichtiger Beispiele präsentiert werden. Für eine detailliertere Behandlung sei auf die verfügbaren Übersichtsartikel verwiesen [11-22].

1. Darstellung von Aminen

Auf Grund der zentralen Rolle von Aminen als Zwischenstufe und Endprodukt[23,24] sowohl im Bereich der Bulkchemikalien als auch bei den Feinchemikalien und Pharmaka existieren viele Zugangswege zu dieser Verbindungsklasse. Einige wichtige Syntheserouten sind in Schema 1 skizziert[28]. Sie können in die drei Klassen ‚Substitutionsreaktion‘, ‚Transformation‘ und ‚Aminaddition an C-C Mehrfachbindungen‘ eingeteilt werden.

1. Substitutionsreaktionen

Substitutionsreaktionen bilden den mengenmäßig wichtigsten Zugang zu aliphatischen Aminen. Als kostengünstiges Ausgangsprodukt bieten sich Alkohole an. So wird beispielsweise Methylamin großtechnisch aus Methanol und Ammoniak unter drastischen Bedingungen an heterogenen Dehydratisierungskatalysatoren (Alumosilicate, saure Zeolithe) gewonnen[13]. Neben Alkoholen sind auch Halogenverbindungen als Ausgangsmaterialien einsetzbar, jedoch fällt hierbei das Halogenid in äquimolarer Menge als zweites (Abfall)produkt an, was besonders für die großtechnische Produktion ein entscheidender Nachteil ist.



Schema 1: Darstellungsmöglichkeiten von Aminen.

Neben der Synthese aliphatischer Amine sind auch Methoden zur Aminierung von Aryl-X-Verbindungen bekannt[162]. Hauptproblem aller Substitutionsverfahren mit Ammoniak und primären Aminen ist die Nebenproduktbildung durch Mehrfachalkylierungen.

2. Transformationsreaktionen

Unter Transformationsreaktionen sollen in diesem Zusammenhang all die Aminsynthesen verstanden werden, bei denen die C-N-Funktionalität bereits im Edukt vorhanden ist. Typische Vertreter sind die Reaktionen, die das Amin durch Hydrierung von Stickstoff Mehrfachbindungen aus Iminen, Nitrilen, Aziden oder Nitroverbindungen freisetzen. Besonders hervorzuheben ist hierbei die Reduktion von Nitroverbindungen, die bei der großtechnischen Synthese aromatischer Amine eine herausragende Bedeutung besitzt. Auch die Kondensation eines Amins und einer Carbonylverbindung mit anschließender Reduktion des Imins als Eintopfreaktion oder die Aminomethylierung/*Mannich*-Reaktion kann als Transformationsreaktion aufgefasst werden. Neben den Hydrierungsreaktionen fallen auch die Abbaureaktionen von Amiden nach *Schmidt*, *Curtius*, *Hofmann* bzw. *Lossen* unter die Transformationsreaktionen.

Viele Transformationsreaktionen gehören zum Standardrepertoire des organischen Chemikers. Die mechanistischen Vorstellungen zu diesen

Reaktionen haben Einzug in das Curriculum der organischen Chemie gefunden und können in den entsprechenden Standardlehrbüchern nachgelesen werden[163-166]. Unter industriellen Gesichtspunkten nachteilig ist bei diesen Verfahren, dass bereits funktionalisierte Edukte eingesetzt werden müssen, die oftmals in vorgelagerten Reaktionen kostenaufwendig aus dem ‚petrochemischen Feedstock‘ kurzkettiger Aliphaten, insbesondere der Olefine, gewonnen werden müssen.

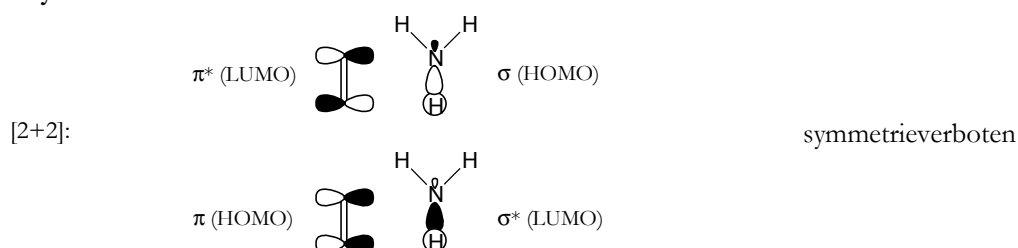
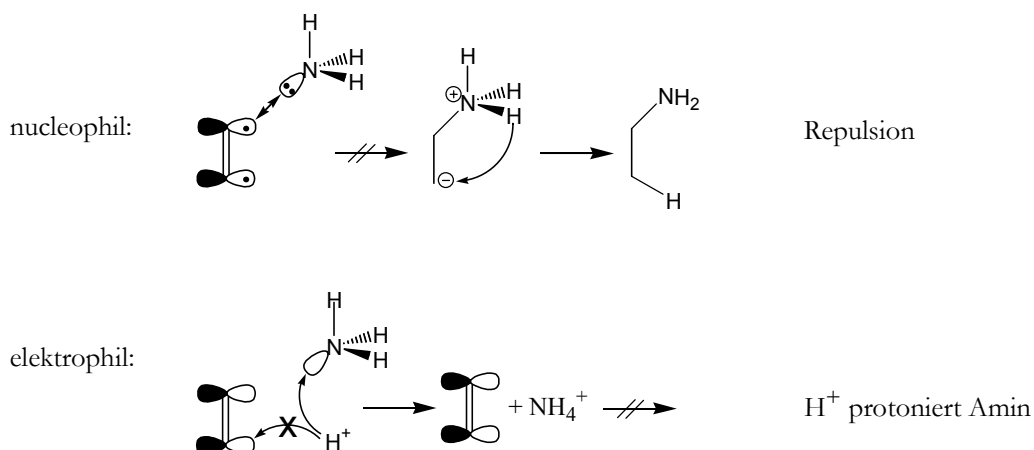
3. Aminaddition an C-C Mehrfachbindungen

Eleganter (und potentiell kostengünstiger) als der indirekte Zugang zu Aminen über Transformationsreaktionen wäre die direkte Addition von Ammoniak, primären oder sekundären Aminen an C-C Mehrfachbindungen von Alkenen oder Alkinen. Diese als Hydroaminierung bezeichnete Reaktion wäre zudem die atomökonomischste[7] Variante, da alle Atome der Edukte auch im gewünschten Produkt enthalten sind und somit keinerlei Abfallprodukte entstehen. Eine Diskussion der wichtigsten Aspekte der Hydroaminierung und der damit verwandten oxidativen Aminierung folgt im nächsten Kapitel.

2. Aminaddition an Olefine und Alkine

2.1. Einführung

Einfache Olefine, die direkt aus Rohöl kostengünstig gewonnen werden können, bilden den Grundstock der heutigen chemischen Industrie. Amine andererseits werden als wichtige Zwischenprodukte in großen Mengen benötigt. Ein direkter Zugang zu Aminen aus Olefinen wäre daher ökonomisch hochinteressant. Zudem stellt die Addition von Ammoniak oder Aminen an C-C Mehrfachbindungen den atomökonomischsten Zugang zu Aminen dar, da alle Atome der Edukte auch im Produkt auftauchen und somit im Verlauf der Reaktion keine weiteren unerwünschten Produkte anfallen. Leider stehen dieser Reaktion eine Reihe prinzipieller Probleme im Wege, die in Schema 2 skizziert sind. So ist beispielsweise die direkte Addition der N-H Bindung eines Amins an die C-C Mehrfachbindung im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition formal symmetrieverboten. Eine polare Reaktion im Sinne eines nukleophilen Angriffs des Amins auf ein Kohlenstoff-Atom der Mehrfachbindung mit

Pericyclisch:**Polar:****Schema 2:** Probleme der direkten Aminaddition an C-C Mehrfachbindungen.

anschließender Protonenwanderung auf das entstandene benachbarte Carbanion andererseits scheitert an der hohen Barriere, die durch die Repulsion des besetzten π -Orbitals des Olefins mit dem freien Elektronenpaar des angreifendenamins hervorgerufen wird. Der dritte denkbare Mechanismus, eine vorgelagerte Protonierung des Olefins gefolgt von einer Addition desamins an das entstandene Carbokation, wird durch die Tatsache verhindert, dass das freie Elektronenpaar am Aminstickstoff deutlich basischer ist als das Olefin: bei Zugabe einer starken Protonensäure wird daher zunächst das Amin protoniert und damit für eine Reaktion mit dem Olefin deaktiviert⁴.

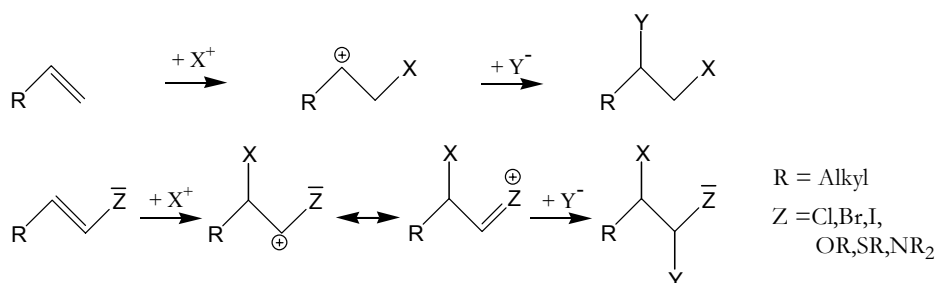
Neben den kinetischen Problemen ist die Thermodynamik der Addition von Aminen an Olefine unter Standardbedingungen nur schwach exergonisch (Kapitel 2 des Ergebnisteils) und zudem, bedingt durch die im Verlauf der

⁴ Zwar existieren Patente, die die Hydroaminierung von Isobuten mit Ammoniak zu tert-Butylamin unter Katalyse von Ammoniumsulfat beschreiben. Die Reaktion läuft allerdings in Gegenwart von Wasser ab, so dass eine Reaktionssequenz aus Hydratisierung und Substitution sehr wahrscheinlich ist[15,16].

Reaktion stattfindende Vernichtung von Teilchen, entropisch stark benachteiligt. Dies bedeutet, dass die Reaktion bei Temperaturerhöhung zunehmend ungünstiger wird und relativ rasch an die Grenze zur thermodynamisch verbotenen endergonischen Reaktion stößt. Dieses ungünstige thermodynamische Verhalten macht einen Katalysator erforderlich, der bereits bei nur leicht erhöhten Temperaturen wirkt.

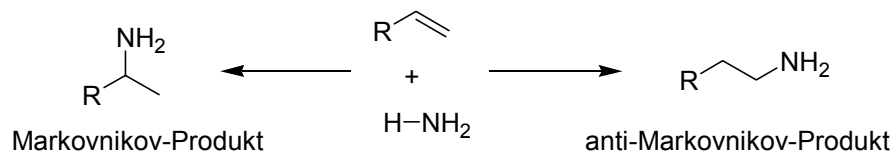
2.2. Regiochemie der Addition

Hat man die prinzipiellen Probleme überwunden, so ergibt sich für asymmetrisch substituierte Olefine noch das Problem der Regiochemie. Die Gesetzmäßigkeiten der Regiochemie für die polare Addition an Olefine sind lange bekannt: Bereits 1875 stellte Vladimir Vasilevic Markovnikov[167] eine empirische Regel an Hand der Addition von Halogenwasserstoffsäuren an unsymmetrisch substituierte Olefine auf, die ihre Bedeutung für die organische Chemie bis heute bewahrt hat. Nach dieser Regel bindet eine Halogenwasserstoffsäure H-X an die Doppelbindung eines unsymmetrisch substituierten Kohlenwasserstoff stets derart, dass das elektronegativere Element X an den weniger wasserstoffhaltigen Kohlenstoff addiert. Diese zunächst empirische Regel wurde mit dem Aufkommen der theoretischen organischen Chemie unter mechanistischen Aspekten aufgegriffen[168]. Man erkannte, dass die relative Stabilität des intermediär gebildeten Carbokations in der Reihenfolge tertiär > sekundär > primär den entscheidenden Einfluss auf die Höhe der Aktivierungsbarriere der Reaktion und damit auf die Regiochemie des Produkts hat. An Hand dieser Einsicht konnte eine allgemeinere Formulierung der Regel von Markovnikov erhalten werden, die auch auf Heteroatom-substituierte Olefine angewandt werden kann (Schema 3):



Schema 3: Regiochemie der polaren X-Y Addition nach der erweiterten Markovnikov-Regel.

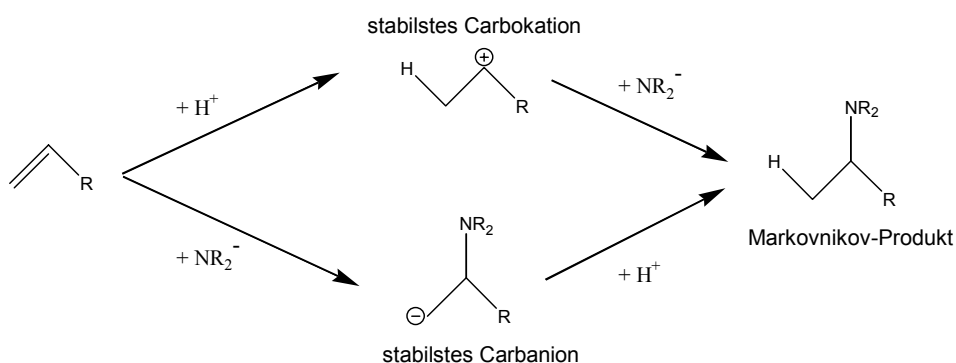
Auch die Regiochemie der Aminierung von Olefinen kann nach den Kriterien der Markovnikov-Regel als Markovnikov- oder anti-Markovnikov klassifiziert werden (Schema 4):



Schema 4: Nomenklatur der Regiochemie der Addition an substituierte Doppelbindungen.

Die Einteilung dient nur zur Klassifizierung der Produkte; sie macht keinerlei Aussagen über den Mechanismus der Reaktion, setzt also nicht automatisch den Verlauf über carbokationische Zwischenstufen voraus.

Man kann das mechanistische Modell der Markovnikov-Regel in einem Gedankenexperiment auch auf eine Additionssequenz übertragen, bei der abweichend vom ‚üblichen‘ Mechanismus nicht das Elektrophil (X^+), sondern das Nucleophil (Y^-) als erstes Teilchen an die Doppelbindung addiert. Der Logik der Markovnikov-Regel folgend sollte die Regiochemie nun der relativen Stabilität des intermediär gebildeten Carbanions folgen. Da die relative Stabilität alkylsubstituierter Carbanionen in Lösung in der Reihenfolge primär > sekundär > tertiär, also in genau umgekehrter Reihenfolge zur Carbokationenreihe, verläuft, ist das Ergebnis dieses Gedankenexperiments, wie in Schema 5 gezeigt, genau das gleiche wie bei der ‚klassischen‘ Markovnikov-Regel. Es ist daher festzustellen, dass bei allen polaren Additionsmechanismen, in denen als erster Schritt ein geladenes Teilchen an ein unsymmetrisch substituiertes Alken addiert, das Markovnikov-Produkt erhalten wird, sofern keine weiteren, stärker dirigierenden Einflüsse vorliegen.



Schema 5: Regiochemie bei nucleophiler und elektrophiler Addition.

2.3. Experimentell bekannte Reaktionen

Da, wie in Kapitel 2.1 dargestellt, eine direkte Reaktion der C-C Mehrfachbindung mit dem Amin wegen der hohen Aktivierungsbarriere nicht stattfindet, müssen Alternativwege bestritten werden. Denkbar sind dabei die folgenden Alternativen:

1. Erhöhung der Nucleophilie des Amins durch Deprotonierung
2. Durchführung der Reaktion in der Koordinationssphäre eines Metalls
3. Homolytischer Bindungsbruch der N-H Bindung und radikalischer Angriff auf die Olefinbindung

Die ersten beiden Alternativen sollen in den folgenden Abschnitten diskutiert werden. Für eine Übersicht über radikalische Aminierungen (Alternative 3) sei auf zwei Übersichtsartikel[18,21] verwiesen. Als neuere Arbeit auf diesem Gebiet ist auch eine jüngst an unserem Fachbereich angefertigte Diplomarbeit[169] zu erwähnen.

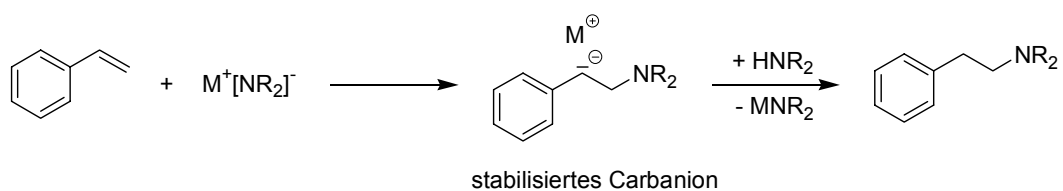
2.3.1. Basenkatalysierte Reaktionen

Starke Basen als Katalysatoren arbeiten nach dem Prinzip der Erhöhung der Nucleophilie des Amins durch Deprotonierung zum Amid, welches den Angriff des Teilchens auf die C-C Mehrfachbindung erleichtern sollte. Basenkatalysierte Verfahren werden zur Hydroaminierung von Alkenen eingesetzt. Als Basen werden Alkalimetalle, deren Amide, Hydride oder Alkylverbindungen verwendet[11,13,17]. Mehrfachalkylierung des Amins sowie Polymerisation des Olefins sind oft beobachtete Nebenreaktionen, die zum Teil erhebliches Ausmaß erreichen.

Die basenkatalysierte Aminierung aliphatisch substituierter Olefine ist in erster Linie für die Umsetzung von Ammoniak mit Ethylen oder Propylen beschrieben[18,21,170-174]. Dabei werden zumeist hohe Drücke und Temperaturen angewendet, die dennoch nur zu geringen Umsatzzahlen ($\text{TON} < 200$) führen. Propen als einfachstes alkylsubstituiertes Olefin reagiert lediglich mit Umsätzen unter 45%, höhere Olefine nur noch mit sehr geringen Umsätzen oder gar nicht mehr. In Übereinstimmung mit der Regel von Markovnikov werden ausschließlich die verzweigten Produkte erhalten.

Während aliphatisch substituierte Olefine meist nur schlecht reagieren, können aromatisch substituierte Olefine teilweise mit sehr guten Ausbeuten basen-

katalysiert aminiert werden. Pionierarbeiten auf dem Gebiet wurden von Wegler und Pieper[175] und später von Falk et al.[176], sowie Tsuruta et al.[177,178] durchgeführt. Aufbauend auf diesen Arbeiten konnte C. Breindl die breite synthetische Anwendbarkeit der basenkatalysierten Hydroaminierung von Styrolderivaten zeigen[179-182]. Die Styrolderivate werden dabei regioselektiv in anti-Markovnikov-Orientierung aminiert. Der Grund für die verhältnismäßig glatte Reaktion sowie die auf den ersten Blick überraschende Regiochemie dürfte in der hohen Resonanzstabilisierung des intermediär gebildeten Benzylanions liegen (Schema 6):



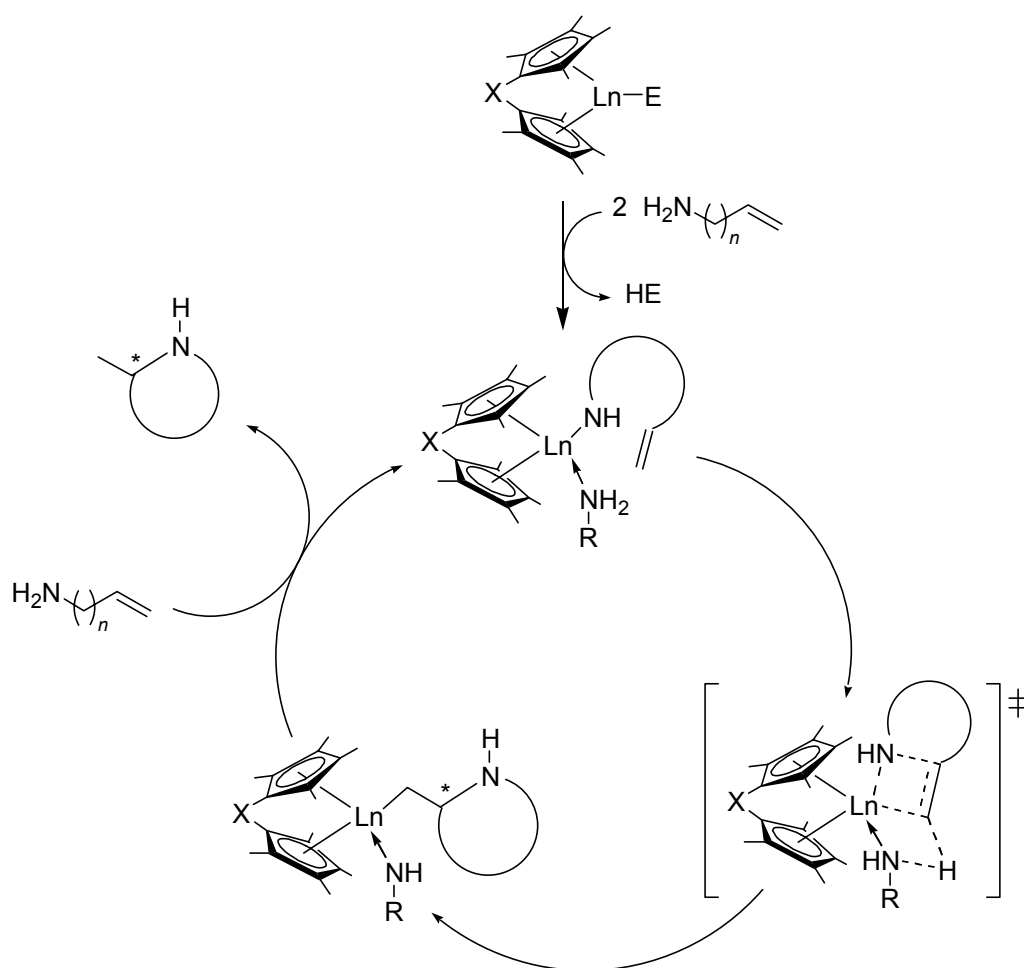
Schema 6: Basenkatalysierte Aminierung von Styrol.

Der genaue mechanistische Ablauf der basenkatalysierten Reaktion ist wenig untersucht. Kinetische Studien zeigen eine Abhängigkeit erster Ordnung der Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von der Olefin-, als auch von der Basenkonzentration, was mit der Reaktionssequenz eines nucleophilen Angriffs des Amids auf das Olefin als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt gefolgt von der raschen Protonierung des entstandenen Carbanions durch überschüssiges Amin in Einklang gebracht werden kann[11]. Werden Grignard-Verbindungen als Basen eingesetzt, so können entsprechende Aminoalkyl-Grignard-Verbindungen als potentielle Zwischenstufen der Katalyse isoliert werden[21]. Während über die Grundzüge des Reaktionsmechanismus Einigkeit besteht, scheint die Wirkungsweise des Metallions unterschiedlich bewertet zu werden. So findet die Rolle des Metalls beispielsweise in verschiedenen Übersichtsartikeln mal praktisch gar keine Erwähnung[11], mal wird sie auf die unterschiedliche Löslichkeit des Metallamids im Lösungsmittel reduziert[17] und mal wird dem Metallion die zentrale Rolle als kationisches Zentrum zugedacht, an dem sämtliche vorkommenden Anionen (Amid und Carbanion) koordiniert sind[13]. Da die Zugabe vollständig einhüllender Kronenether die Katalyse mit Lithium-haltigen Basen unterbindet[183], während die Zugabe von TMEDA die Reaktion in der Regel beschleunigt[13,174], erscheint letztere Betrachtungsweise als plausibler.

2.3.2. Lanthanidkatalysierte Reaktionen

Die katalytische Effektivität der Lanthanide in Bezug auf Aminierungsreaktionen ist beachtlich. Marks et al. beschrieben 1989 erstmals die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen und -alkinen mit lanthanidhaltigen Katalysatoren[184-186]. Lanthanidkomplexe des Typs $(\text{Cp}^*)\text{LnE}$, $(\text{Me}_3\text{Si}(\text{Cp}^*)(^t\text{Bu-N}))\text{LnE}$ ($\text{E}=\text{H}$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) oder neuerdings auch $\text{Ln}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$ [187] ermöglichen die regioselektive Cyclohydroaminierung einer großen Bandbreite primärer Aminoalkene. Auch eine stereoselektive Variante ist bekannt[188-190]. Die Hydroaminierung von Olefinen ist weitgehend auf terminale Olefine beschränkt; in jüngster Zeit sind aber auch Beispiele interner Aminierungen gefunden worden[191]. Durch geeignete Wahl des Ionenradius und des Ligandregimes lässt sich die Reaktion im Hinblick auf einzelne Substrate optimieren. In den meisten Fällen sind die Komplexe des Lanthans die besten Katalysatoren; es werden aber auch Verbindungen des Neodyms, Samariums, Ytterbiums oder Luthetiums eingesetzt. Die intramolekulare Hydroaminierung olefinischer Doppelbindungen erfolgt regioselektiv unter Bildung des exo-Produkts (Markovnikov-Orientierung). Auf diese Weise können Ringgrößen von fünf bis sieben Atomen aufgebaut werden. Die Markovnikov-Orientierung gilt auch für die intermolekulare Hydroaminierung. Diese Reaktion ist jedoch auf die Addition primärer Amine an einfache, nichtfunktionalisierte 1-Alkene sowie bestimmte interne Alkine beschränkt[192].

Mechanistisch wird der in Schema 7 gezeigte Katalysezyklus postuliert, welcher sowohl mit den kinetischen und spektroskopischen Daten vieler intramolekularer lanthanidkatalysierter Aminierungen von Alkenen[184] und Alkinen[193] als auch mit den bekannten intermolekularen Aminierungen[192] in Einklang gebracht werden kann. Die gemischte Amin-Amid-Spezies konnte im Fall des $[\text{Cp}^*_2\text{La}(\text{NHMe})(\text{NH}_2\text{Me})]$ isoliert und röntgenographisch nachgewiesen werden[184]. Aus den gemessenen Kinetiken, welche für intramolekulare Hydroaminierungen eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich von der Katalysatorkonzentration, für die intermolekularen Hydroaminierungen eine zusätzliche lineare Abhängigkeit von der Olefinkonzentration zeigen, wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Insertion der C-C Mehrfachbindung in die Ln-N Bindung vorgeschlagen. Dazu wird in Analogie zu den bekannten Azametallacyclobutenen des Zirkoniums (siehe Abschnitt 2.3.3) ein viergliedriger Übergangszustand angenommen. Diesem Schritt folgt eine rasche Protonierung der entstandenen Metall-Kohlenstoffbindung. Der vergleichsweise große kinetische Isotopeneffekt der



Schema 7: Postulierter Mechanismus der lanthanidkatalysierten Hydroaminierung.

[Cp*₂LaCH(TMS)₂]-katalysierten Cyclohydroaminierung von 5-Hexenamin legt für dieses System eine starke Beteiligung von Aminprotonen am Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts nahe[184]. Dies wird mit einer gleichzeitigen intramolekularen Protonierung der sich im Übergangszustand bildenden Ln-C Bindung durch das zweite koordinierte Amin erklärt (Schema 7).

Neben den Hydroaminierungen können mit analogen Lanthanidkomplexen auch Hydrophosphorylierungen durchgeführt werden[194]. Terminale Alkine lassen sich auch mit primären Aminen unter Verwendung von Actinidkatalysatoren (Th,U) intermolekular aminieren[195,196]. Der zugehörige Mechanismus verläuft über eine Metall-Imido-Spezies[196]. Die Actinide sind mechanistisch daher eher mit den frühen Übergangsmetallen als mit den Lanthaniden verwandt (s. u.).

2.3.3. Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen

Allgemeine Betrachtungen

Die Gruppe der Übergangsmetalle beheimatet die Elemente mit dem wohl reichhaltigsten Repertoire an Koordinations-, Bindungs- und Reaktionsmodi des gesamten Periodensystems. Diese Vielfalt wird durch die besonderen elektronischen Verhältnisse der Übergangsmetallelemente verursacht, von denen zwei in diesem Kontext besonders hervorzuheben sind:

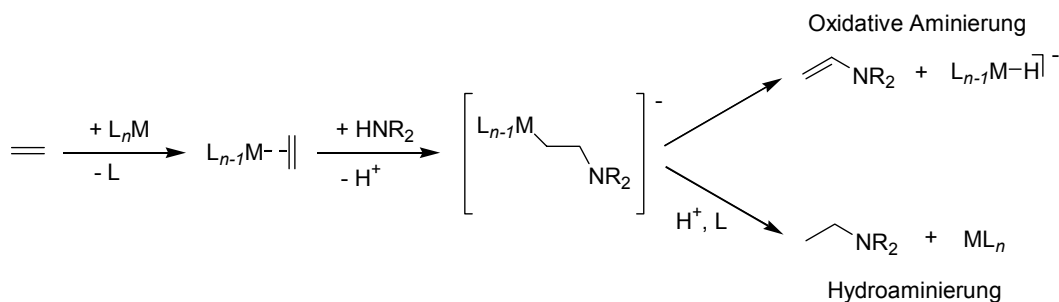
1. Durch die Möglichkeit, sowohl besetzte als auch unbesetzte d-Orbitale bereitzustellen, sind Übergangsmetalle potentiell in der Lage, sowohl Elektronendichte von einem koordinierenden Ligand abzuziehen (σ -Donierung vom Ligand zum Metall), als auch Elektronendichte an den Liganden abzugeben (π -Rückdonierung vom Metall zum Ligand)
2. Da Übergangsmetalle mehrere stabile Oxidationsstufen einnehmen können, sind sie in der Lage, sich in die Bindung zwischen zwei Atomen einzuschieben (oxidative Addition) bzw. in der Umkehrreaktion zwei gebundene Liganden zu verknüpfen (reduktive Eliminierung).

Die Vielfalt an Reaktionsmöglichkeiten eröffnet mehrere Alternativen, wie Übergangsmetalle die Addition von Aminen an C-C Mehrfachbindungen unterstützen können. Die unterschiedlichen Wirkungsweisen können zu einer Klassifikation der vorhandenen Katalysatoren in ‚olefinaktivierende‘ und ‚aminaktivierende‘ Katalysatoren herangezogen werden. Diese Klassifikation soll im folgenden kurz erläutert werden.

Klasse 1: Aktivierung der C-C Mehrfachbindung (Olefinaktivierung)

Durch Koordination einer C-C Mehrfachbindung an ein Übergangsmetallzentrum wird durch die σ -Hinbindung zum Metall Elektronendichte aus dem π -System der Mehrfachbindung abgezogen. Gleichzeitig können späte Übergangsmetalle mit besetzten d-Orbitalen in geringerem Umfang Elektronendichte über die π -Rückbindung vom Metall in die π^* -Orbitale der Mehrfachbindung rückdonieren, was einerseits die C-C Mehrfachbindung weiter schwächt und andererseits die elektronische Ladung im Raumbereich zwischen dem Metall und den Kohlenstoffatomen konzentriert. Die π -Rückbindung ist außerdem eine wesentliche Komponente zur Stabilisierung der Metall-Ligandbindung und schützt damit vor der Substitutionsreaktion, die das koordinierte Olefin aus dem Komplex verdrängen würde. Ist der Angriff auf die koordinierte Mehrfachbindung erfolgt, können Übergangsmetalle das entstehende

carbanionische Zentrum durch Bildung einer Metall-Kohlenstoff σ -Bindung stabilisieren. Insgesamt wird damit der nucleophile Angriff erleichtert. Der entstehende σ -Komplex kann dann gemäß Schema 8 durch Protonierung der M-C Bindung zum Hydroaminierungsprodukt oder durch β -Wasserstoff-Eliminierung zum Produkt der oxidativen Aminierung weiterreagieren.

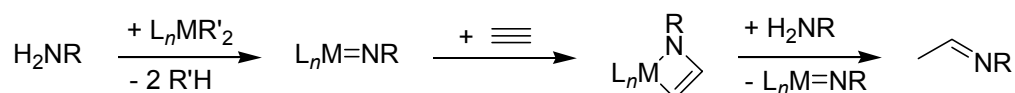


Schema 8: Reaktionskanäle der Metallethylaminozwischenstufe.

Angriffe von Aminen auf koordiniertes Ethylen sind bekannt[18,19,21,197,198]. Probleme bereitet bei der Umsetzung dieses Katalysekonzepts die Tatsache, dass die Nucleophile in der Regel auch gute Liganden sind und daher mit der C-C Mehrfachbindung um die freien Koordinationsstellen am Metallzentrum konkurrieren. Zugesezte Amine werden daher oft die am Übergangsmetall koordinierte C-C Mehrfachbindung verdrängen, statt sie nucleophil anzugreifen.

Klasse 2: Aktivierung der N-H Bindung (Aminaktivierung)

Die N-H Aktivierung durch Metalle kann auf verschiedene Weisen erfolgen. Alkalimetalle und Lanthanide unterstützen die Deprotonierung des Amins durch Koordination an das kationische Metallzentrum (vgl. Abschnitte ‚Basenkatalysierte Reaktionen‘ und ‚Lanthanidkatalysierte Reaktionen‘). Durch Deprotonierung wird die Nucleophilie des Amins erhöht, was den Angriff auf die C-C Mehrfachbindung erleichtert. Frühe Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen und Actinide können primäre Amine unter Ausbildung einer Metall-Imido-Spezies sogar doppelt deprotonieren. Die Imidospezies können dann mit Alkinen in einer [2+2]-artigen Cycloaddition reagieren. Der entstandene Azametallacyclobutanring kann in Folgereaktionen protolytisch zum Hydroaminierungsprodukt gespalten werden (Schema 9). Beispiele für diesen Reaktionstypus sind im Abschnitt ‚Frühe Übergangsmetalle‘ angegeben.



Schema 9: Aminierungsmechanismus durch Actinide und frühe Übergangsmetalle.

Späte Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen schließlich können die N-H Bindung oxidativ addieren. Für diese Reaktion gibt es experimentell einige Belege aus verschiedenen Bereichen der Komplexchemie[201-217]; verglichen mit anderen oxidativen Additionsreaktionen wie z.B. C-H, C-O oder C-C Additionen werden sie aber selten beobachtet. Der Grund hierfür liegt in der verhältnismäßig hohen N-H Bindungsenergie relativ zur geringen Bindungsstärke der Metall-Stickstoffbindung (vgl. Tabelle 5), was die Additionsreaktionen endotherm macht. So berechnen Musaev und Morokuma[200] beispielsweise, dass das Produkt der oxidativen Addition von NH_3 an $[\text{CpRh}(\text{CO})]$ mit $\Delta E = -3.2 \text{ kcal/mol}$ Reaktionsenergie bei Raumtemperatur thermodynamisch nicht gegen Zerfall in seine Fragmente stabil sein sollte und gar um 33.6 kcal/mol instabiler ist als der entsprechende Aminkomplex $[\text{CpRh}(\text{CO})(\text{NH}_3)]$. Die oxidative Addition von H_2 , CH_4 oder SiH_4 an das Fragment hingegen ist sowohl gegenüber den Fragmenten als auch gegenüber dem Fragment-Ligandkomplex thermodynamisch deutlich begünstigt. Experimentelle Hinweise auf die thermodynamische Instabilität von Hydrido-Amidokomplexen finden sich bei den Verbindungen *trans*- $[\text{Pt}(\text{H})(\text{NHPh})(\text{PEt}_3)_2]$ und *trans*- $[\text{Pt}(\text{H})(\text{NHPh})(\text{PCy}_3)_2]$. In Gegenwart von

Tabelle 5: Vergleich einiger Bindungsstärken in kcal/mol.

Bindung	ΔH_f^a	Bindung	D_e^b
H-H	103	(Cp)(H)(CO)Rh-H	65
H ₂ N-H	103	(Cp)(H)(CO)Rh-NH ₂	47
(CH ₃)HN-H	92		
(CH ₃) ₂ N-H	91		
H ₃ C-H	104	(Cp)(H)(CO)Rh-CH ₃	59
CH ₃ CH ₂ -H	98		
H ₃ C-CH ₃	88		

^a Experimentelle Daten aus [15] bzw. [199]

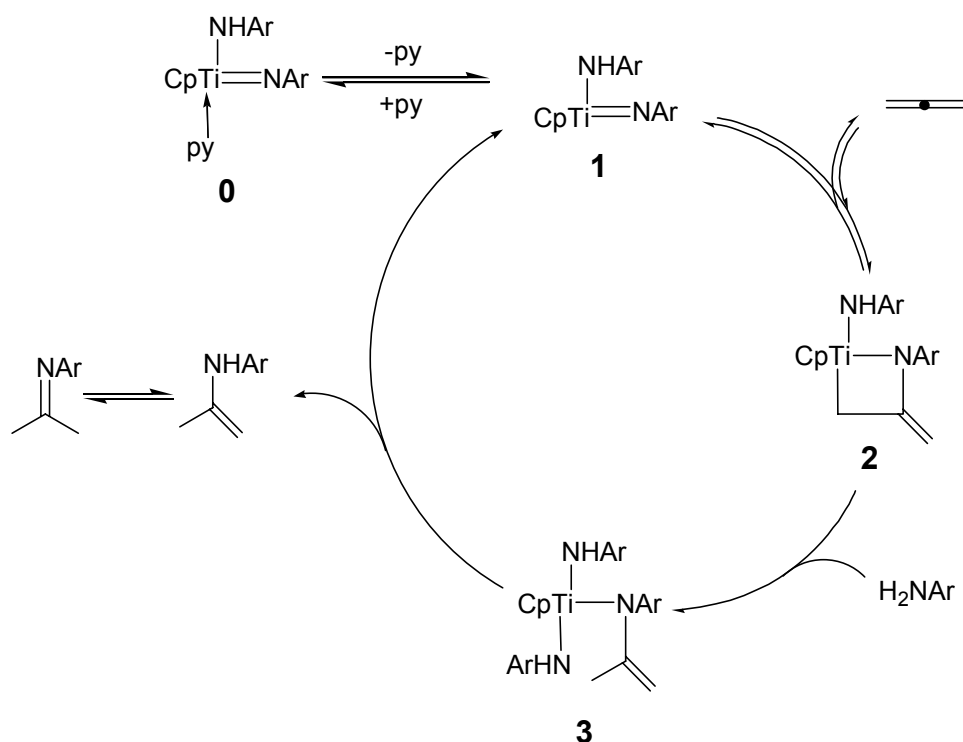
^b MP2/DZVP-Daten aus [200]

Liganden, die die cis-trans-Isomerisierung katalysieren, eliminieren diese Komplexe spontan das oxidativ addierte Anilin[218,219]. Auch wenn die oxidative Addition der N-H Bindung selbst endotherm ist, kann sie einen wichtigen Zwischenschritt bei der homogenen Katalyse bilden.

Hat eine oxidative Addition der N-H Bindung an ein spätes Übergangsmetall stattgefunden, so kann ein Olefin entweder in die M-H Bindung oder in die M-N Bindung insertieren. Ersteres führt zu einer Alkylamido-Spezies, die zur Produktbildung eine reduktive Eliminierung unter C-N Bindungsbildung durchführen müsste. Diese Eliminierung wird allgemein als ‚langsam‘ eingestuft. In Konkurrenz dazu steht die Rückreaktion, welche einer β -H-Eliminierung entspricht, die ihrerseits als ‚schnell‘ angesehen wird. Insertion in die M-H Bindung wird daher im allgemeinen für die Produktbildung nicht als signifikant angenommen[11,13,19] und wurde an entsprechenden Systemen auch nicht beobachtet[203,219]. Olefininsertionen in die M-N Bindung hingegen wurden beobachtet[203,219]. Die Insertion führt zu β -Aminoalkylspezies, wie sie auch bei der Olefinaktivierung entstehen (Schema 8). Diese Spezies haben nun die Möglichkeit, entweder durch Protonierung der M-C Bindung bzw. durch C-H reduktive Eliminierung das Hydroaminierungsprodukt oder durch β -Eliminierung das Produkt der oxidativen Aminierung zu bilden. Insertion in die M-N Bindung ist daher allgemein als der gängige Weg einer Aminaktivierung akzeptiert, während die Insertion in die M-H Bindung als eine Konkurrenzreaktion angesehen wird, aus der keine Produktbildung erfolgt.

Frühe Übergangsmetalle

Frühe Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen bilden ebenso wie die Actinide Uran und Thorium harte Metallkationen mit leeren d-Orbitalen, die eine doppelte Deprotonierung primärer Amine unter Ausbildung von Metallimiden ermöglichen. Die Metallkationen können in ihren d-Orbitalen Teile der negativen Ladung des Stickstoffatoms unter Ausbildung einer M=N Doppelbindung aufnehmen. Wie im Fall des $\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{NR}$ ausführlich studiert, reagiert das Imid in einer [2+2]-artigen Cycloaddition reversibel mit Heterocumulenen[220], Allenen, Iminen[221,222] und Alkinen[222,223]. Die entstehenden Azametallacyclobutane sind genau dann für die katalytische Hydroaminierung nützlich, wenn das zum Imid gehörige primäre Amin H_2NR sauer genug ist, um den Cyclobutanring protolytisch zu spalten und die Imidospezies auf diese Weise zurückzubilden.



Schema 10: Mechanismus der Hydroaminierung von Allen mit $\text{CpTi}(\text{py})\text{NAr}$ nach Bergman und Mitarbeitern[224].

Dass Imide im Kontext der Hydroaminierungsreaktion von Actiniden und frühen Übergangsmetallen eine Rolle spielen, konnte durch die Detektion dieser Spezies in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. In zwei Fällen ($\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{NR})$ [196] und $\text{CpTi}(\text{NAr})$ [224]) konnten die Imide sogar isoliert und direkt bzw. als Phosphanoxidaddukt kristallographisch charakterisiert werden. Kinetische Studien an verschiedenen Systemen[195,196,224-227] zeigen alle ein ähnliches Verhalten, was auf einen weitgehend identischen Katalysezyklus für alle betrachteten Systeme schließen lässt. Der vorgeschlagene Zyklus ist in Schema 10 an Hand der Hydroaminierung von Allen mit $[\text{CpTi}(\text{py})\text{NAr}]$ dargestellt[224]. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist stets die Bildung der unterkoordinierten Imidospezies **1**, die in einem reversiblen Gleichgewicht mit einem Präkatalysator **0** steht, welcher in diesem Fall ein Pyridinkomplex, im Regelfall aber der durch Aminokoordination und Protonenwanderung entstehende Bisamidokomplex $\text{M}(\text{L})(\text{NHR})_2$ ist. Ist die Imidospezies **1** gebildet, entsteht in einer schnellen Gleichgewichtsreaktion **2** durch $[2+2]$ -Cycloaddition des Alkins an die $\text{M}=\text{N}$ Doppelbindung. Das entstehende Azametallacyclobutan wird durch eine rasche und irreversible Protonierung zum

Amidokomplex **3** geöffnet, welcher durch Eliminierung des Enamins **4** den aktiven Katalysator **1** zurückbildet. Der Mechanismus wird auch von einer kürzlich erschienenen theoretischen Arbeit von Straub und Bergman gestützt[228]. Details zu dieser Arbeit finden sich im Kapitel 2.4.

Da die Imidospezies eine zentrale Zwischenstufe des Katalysezyklus ist, bleibt die Hydroaminierung mit frühen Übergangsmetallen und Actiniden auf primäre Amine beschränkt. Als Olefinkomponente sind ausschließlich Allene oder Alkine einsetzbar. Eine Übertragbarkeit auf nicht-aktivierte Olefine ist nicht bekannt[22] und ist nach Expertenmeinung auch nicht zu erwarten[229]. Grund hierfür ist einerseits die thermodynamisch ungünstige Lage des Gleichgewichts zwischen Imidospezies **1** und Azametallacyclobutan **2**, welches für Alkene ganz auf der Seite der Imidospezies liegt[22], und andererseits die hohe Barriere für die Protonierung der Ti-C Bindung eines gesättigten Azametallacyclobutans, wie es im Fall der nicht-aktivierten Olefine entsteht. (vgl. Kapitel 2.4).

Die Hydroaminierung mit frühen Übergangsmetallen ist derzeit ein sehr aktives Forschungsgebiet. Die bislang größte Anwendungsbreite konnten Doye und Mitarbeiter mit einem auf $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ Katalysator demonstrieren[230-233], obwohl der von Bergmann und Mitarbeitern jüngst vorgestellte Katalysator $[\text{CpTi}(\text{py})(\text{NAr})]$, $\text{Ar}=2,6\text{-(Me)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ eine deutlich höhere Aktivität aufweist[224]. Mit dem $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ -System können eine Reihe aliphatisch und aromatisch substituierter Alkine intermolekular mit aliphatischen und aromatischen Aminen umgesetzt werden[230-233]. Üblicherweise müssen dazu Temperaturen $>100^\circ\text{C}$ und Reaktionszeiten von 3d in Kauf genommen werden. Beides kann durch Bestrahlung der Reaktionslösung mit Mikrowellen deutlich reduziert werden[233]. Regiochemisch verläuft die Aminierung unsymmetrisch substituierter Alkine derart, dass das Stickstoffatom am sterisch weniger gehinderten Kohlenstoffatom addiert, was einer anti-Markovnikov-Addition entspricht.

Die Hydroaminierung unter Verwendung von Actinidkatalysatoren scheint auf die Addition an terminale Alkine beschränkt zu sein[195,196]. Die Regiochemie der Addition kehrt sich interessanterweise bei gleichem Ligandregime zwischen den verwendeten Actiniden Uran und Thorium um: während die Uranverbindung regioselektiv die anti-Markovnikov-Aminierung katalysiert, erzeugen thoriumkatalysierte Reaktionen ausschließlich die entsprechenden Markovnikov-Produkte[196]. Unterschiedliche Regiochemie zwischen Thorium- und Urankatalysatoren wurde auch bei

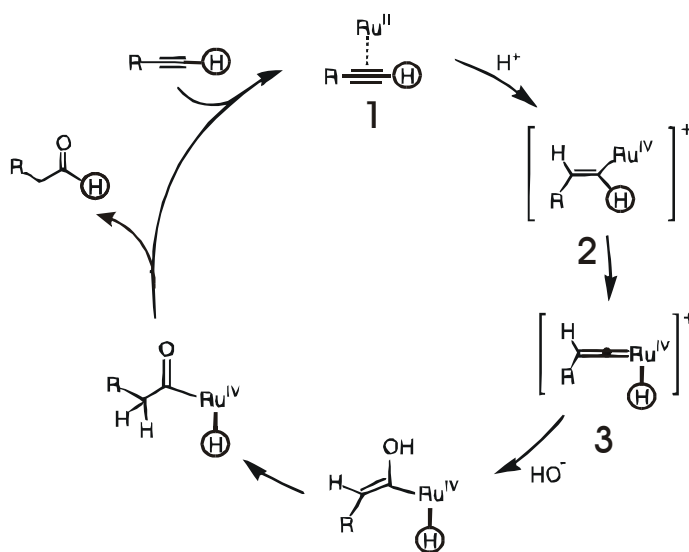
Alkinoligomerisierungen und Hydrosilylierungen von Olefinen beobachtet[234,235]. Sie werden von den Autoren auf subtile Unterschiede in der elektronischen Struktur der Imidospezies zurückgeführt, die mit der unterschiedlichen Anzahl an Metall-f-Elektronen (Th: f^0 , U: f^2) erklärt werden[196].

Späte Übergangsmetalle

Späte Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen können die Aminierung von C-C Mehrfachbindungen auf verschiedenen Wegen unterstützen. Durch ihren Elektronenreichtum in besetzten d-Orbitalen können sie effektiv Metall-Olefin bzw. Metall-Alkin π -Rückbindungen bilden und die Liganden damit effizient binden, was die Möglichkeit zur Olefinaktivierung eröffnet. Da sie außerdem über mehrere stabile Oxidationsstufen verfügen, ist auch die oxidative Addition einer N-H Bindung von Aminen denkbar, was den Weg der Aminaktivierung möglich macht. Im Gegensatz zu den anderen Gruppen des Periodensystems, bei deren Aminierungskatalysatoren ein einzelnes mechanistisches Prinzip vorherrscht, ist bei den späten Übergangsmetallen nicht mit einem einheitlichen Bild zu rechnen. Oft stehen einem aktiven Katalysatorsystem mehrere Wege offen, und sie werden in Einzelfällen vielleicht auch gleichzeitig beschritten. Diese inhärente Komplexität der Reaktionen wird durch vorgelagerte Gleichgewichte wie z.B. Ligandenaustauschreaktionen oder Dimerisierungen weiter erhöht, was eine experimentelle Untersuchung der Reaktionsmechanismen erschwert. Die Mechanismen sind daher oft gar nicht oder nur rudimentär untersucht. Dennoch soll auf die Darstellung des vorhandenen mechanistischen Wissens besonderer Wert gelegt werden.

Gruppe8: Fe, Ru, Os

Es sind nur wenige Aminierungen mit Übergangsmetallen der 8. Gruppe bekannt. Bis Mitte der 90er Jahre existierte nur ein Patent[236], welches die Hydroaminierung von Ethylen mit Eisenpentacarbonyl oder RuCl_3 -Hydrat als Katalysator beschreibt. Die Reaktion erreicht bei verhältnismäßig hohen Temperaturen (150-190°C) und Drücken von 10-20atm nur eine Katalysatorfrequenz von $1\text{-}3\text{h}^{-1}$, was die geringe Aktivität der Systeme verdeutlicht. Auch Müller und Pleier finden bei ihrem Katalysatorscreening nur vergleichsweise geringe Aktivitäten für ihre Rutheniumsysteme[237]. 1999 berichten Totunka, Eckert und Wakatsuki über Hydroaminierungen terminaler Alkine mit Anilinen unter Verwendung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in Kombination mit einer nicht-



Schema 11: Mechanismus der Ru-katalysierten Hydratisierung von Alkinen gemäß [241].

koordinierenden Säure[238]. Die Reaktion liefert die entsprechenden Imine in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten. Addition erfolgt einheitlich in Markovnikov-Orientierung. Detaillierte mechanistische Untersuchungen wurden nicht angestellt. In jüngster Zeit berichten Kondo, Okada und Muitsudo über die Ru-katalysierte intramolekulare Aminierung von Alkinen[239] und Alkenen[240]. Die Alkinaminierung erfolgt dabei als Hydroaminierung, während Alkene zu Iminen, also den Folgeprodukten der oxidativen Aminierung, reagieren. Als Reduktionskomponente der oxidativen Aminierung bei der Alkenreaktion sehen die Autoren die Spaltung des im dreifachen Überschuss zugeetzten Allylacetats zu Propen und Essigsäure. Mechanistische Untersuchungen wurden nicht angestellt; die Autoren favorisieren einen Aminaktivierungsmechanismus, den sie mit Analogieschlüssen aus der etwas besser untersuchten Hydroaminierung von Alkinen mit Arylamiden begründen.

Wegen der ungewöhnlichen Regiochemie der Reaktion ist eine jüngst erschienene Arbeit zur Hydratisierung terminaler Alkine mit einem aus $[CpRuCl(PR_3)]$ gebildeten Katalysator[241] bemerkenswert. Entgegen der für die Reaktion üblichen Markovnikov-Orientierung bildet der untersuchte Katalysator das anti-Markovnikov-Produkt in exzellenten Selektivitäten[242] und stellt damit gemeinsam mit dem $RuCl_2$ /Phosphan-Katalysator der gleichen Arbeitsgruppe[243] die ersten bekannten Katalysatoren zur anti-Markovnikov-Hydratisierung terminaler Alkine dar. In einer experimentell-theoretischen Kooperation konnte der in Schema 11 gezeigte Mechanismus als

der wahrscheinlichste etabliert werden[241]. Eingeleitet wird die Reaktion durch die Protonierung des koordinierten Alkins. Dieser Reaktionsschritt **1**→**2** ist nach den experimentellen Ergebnissen nicht geschwindigkeitsbestimmend; er kontrolliert aber die Regiochemie der Addition. Da die Protonierung der Mehrfachbindung auch der Einleitungsschritt der klassischen Additionsreaktionen ist, sollte der Markovnikov-Regel folgend das verzweigte Produkt gebildet werden. In der Tat finden die Autoren bei dem von ihnen verwendete theoretische Modellsystem aus $[\text{CpRu}(\text{PH}_3)_2]$ und Propin dasjenige Isomer von **2** als das deutlich stabilste, welches die Markovnikov-Orientierung generieren würde. Da elektronische Effekte als Erklärung der Regiochemie ausgeschlossen werden können, führen die Autoren sie ausschließlich auf starke sterische Abstoßungen zwischen den organischen Resten an den Phosphanen und der R-Gruppe des Alkins im Zwischenprodukt **2** zurück⁵. Sie begründen dies mit der experimentellen Beobachtung, dass die Konzentration an zugesetztem Phosphan einen entscheidenden Einfluss auf die Regiochemie der Addition hat.

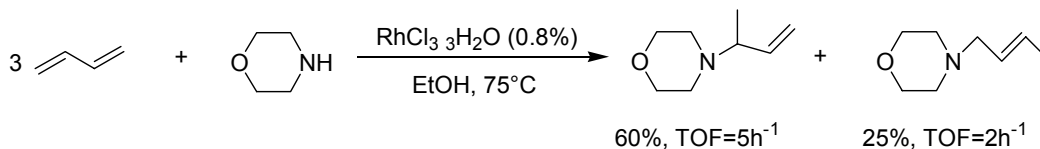
Es konnten keine Arbeiten gefunden werden, die über eine effiziente Aminierungsreaktion mit Osmium-Katalysatoren berichten.

Gruppe9: Co,Rh,Ir

Die erste übergangsmetallkatalysierte Aminierung von Olefinen überhaupt wurde von Coulson im Jahr 1971 beschrieben[244,245]. Mit Rh(I)- und Rh(III)-, sowie Ir(III)-Halogeniden konnte er Ethylen bei erhöhten Temperaturen (180°C) und Drücken mit einer Reihe von sekundären Aminen umsetzen. Die Reaktion ist auf Ethylen und sekundäre Amine beschränkt und scheint darüber hinaus von der Basizität des Amins sowie dessen sterischem Anspruch abhängig zu sein. Die Kinetik der Reaktion ist 1. Ordnung bezüglich der Metallkonzentration und 0. Ordnung bezüglich der Aminkonzentration. Die Abhängigkeit von der Olefinkonzentration konnte nicht bestimmt werden. Etwas später konnte eine weitere Gruppe die Anwendbarkeit dieses Katalysators für die Aminierung von Ethylen mit Anilin zeigen[246]. Auch die Hydroaminierung von 1,3-Butadien mit Morpholin ist mit diesem Katalysator bekannt[247,248]. Die Reaktion liefert ein Gemisch

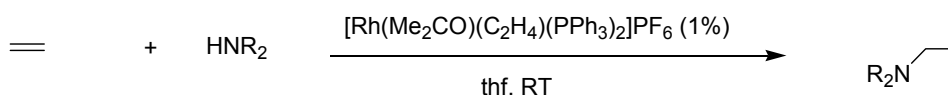
⁵ Ein alternativer, von den Autoren nicht berücksichtigter Erklärungsansatz wäre, dass bei einer Addition des Protons in Markovnikov-Orientierung die Bildung einer Vinylidenspezies **3** nicht möglich ist. Wollte man nach einer Markovnikov-Addition eine zu **3** äquivalente Spezies erzeugen, so müsste das Ruthenium in die C-R Bindung insertieren, was energetisch sehr ungünstig sein sollte.

aus 1,4-Additionsprodukt und verzweigtem 1,2-(Markovnikov)produkt (Schema 12).



Schema 12: Rh-katalysierte Aminierung von 1,3-Butadien mit Morpholin.

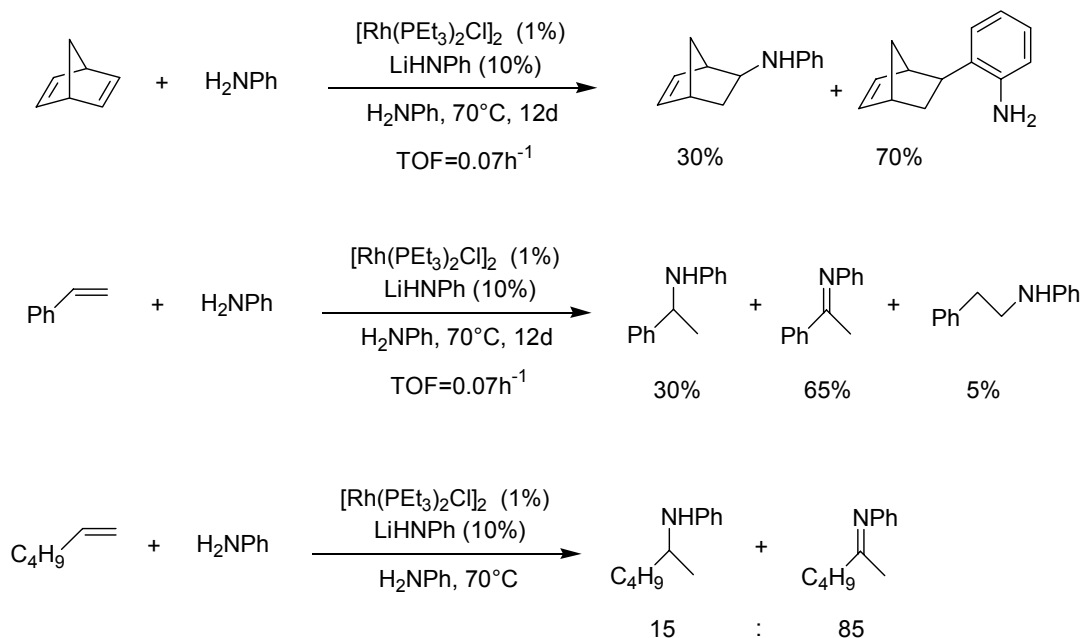
Die Arbeiten von Coulson wurden Ende der 80er Jahre von der Arbeitsgruppe Taube aufgegriffen und erweitert. Sie konnten zeigen, dass der Präkatalysator $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ unter Zugabe von Ethylen zunächst zum dimeren $[\text{RhCl}(\text{eth})_2]_2$ reagiert, das sich bei Zugabe von Piperidin in $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{eth})_3(\text{pip})]$ umwandelt[21]. Dieser Komplex wiederum steht mit dem monomeren Komplex $[\text{RhCl}(\text{eth})(\text{pip})_2]$ (Kristallstruktur in [249]) in einem Gleichgewicht, dessen Lage durch die Piperidinkonzentration eingestellt werden kann[21]. Alle Komplexe zeigen eine vergleichbare katalytische Aktivität, die für den näher untersuchten monomeren Komplex auch unbeeinflusst von der Zugabe von Lewisäuren oder Radikalinhibitoren ist, sowie kaum Lösungsmittelabhängigkeit aufweist[21]. Wichtige Fortschritte gelangen der Gruppe beim Übergang von den halogenidhaltigen, neutralen Komplexen zu kationischen Rh(I)-Komplexen. Mit $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{CO})(\text{eth})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ als Katalysatorvorstufe konnte Ethylen mit sekundären Aminen in thf bereits bei Raumtemperatur und unter Standarddrücken aminiert werden[11] (Schema 13).



Schema 13: Rh-katalysierte Aminierung von Ethylen nach Taube und Mitarbeitern.

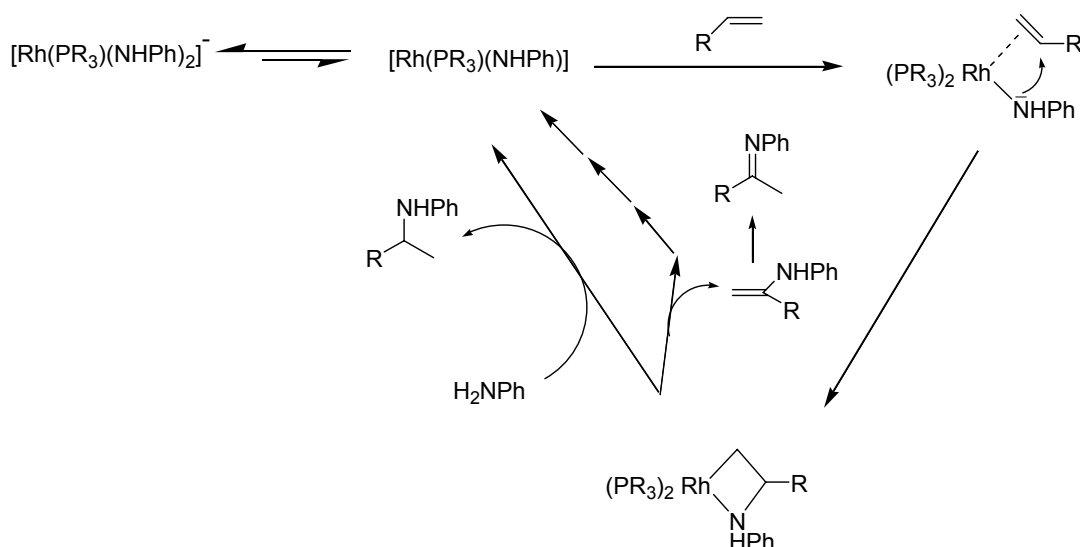
Das Verfahren wurde patentiert[250]. Allerdings leidet es stark unter einer kontinuierlichen und raschen Deaktivierung des Katalysators, was die Autoren auf die Bildung des katalytisch inaktiven Komplexes $\text{cis}-[\text{Rh}(\text{pip})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ zurückführen[11]. Das Problem konnte trotz intensiver Bemühungen nicht gelöst werden[251]. Modellstudien an Hand des katalytisch inaktiven Komplexes $[\text{TM}(\text{PNP})\text{L}]^+$ (TM=Rh,Pd; L=Me,Ph,eth,sty,pip; PNP=2,6-Bis(diphenylphosphanylmethyl)pyridin) wurden durchgeführt um die Elementarschritte der Reaktion zu erhellen[198,252-254].

Brunet und Mitarbeitern gelang es Anfang der 90er Jahre, Anilin unter Verwendung von $[\text{RhCl}(\text{PEt}_3)_2]_2$ und Lithiumanilid als Base mit verschiedenen Olefinen zur Reaktion zu bringen[255-259]. Die Ergebnisse sind in Schema 14 gezeigt. Die Reaktion läuft am besten in Anilin als Lösungsmittel ab; als Phosphan hat sich PEt_3 als bevorzugt gegenüber dem ebenfalls reaktiven PPh_3 herausgestellt. Die Aktivität des Katalysators ist gering, bleibt aber über einen Zeitraum von mehr als 20 Tagen konstant[257]. Unsymmetrische Olefine reagieren streng in Markovnikov-Orientierung[256]. Es werden dabei sowohl die Produkte der oxidativen als auch der Hydroaminierung gefunden, wobei die oxidative Aminierung deutlich überwiegt. Das bei der Reaktion mit Styrol in 5% Ausbeute entstehende anti-Markovnikov-Produkt ist auf eine basenkatalysierte Hydroaminierung des Styrols durch Lithiumanilid (vgl. Abschnitt 2.3.1) zurückzuführen[256]. Zum Verbleib der beiden Wasserstoffäquivalente, die bei der oxidativen Aminierung als zweites Produkt auftreten, machen die Autoren keine Angaben⁶. Das im Falle des Norbornens beobachtete Hydroarylierungsprodukt wird auf eine Ortho-Lithiierung eines am Rh-Zentrum koordinierten Anilids zurückgeführt[259].



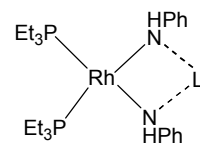
Schema 14: Rh-katalysierte basische Aminierung mit Anilin nach Brunet und Mitarbeitern.

⁶ In einem später erschienen Übersichtsartikel vermutet Brunet die Bildung von H_2 als zweites Produkt der oxidativen Aminierung[17].



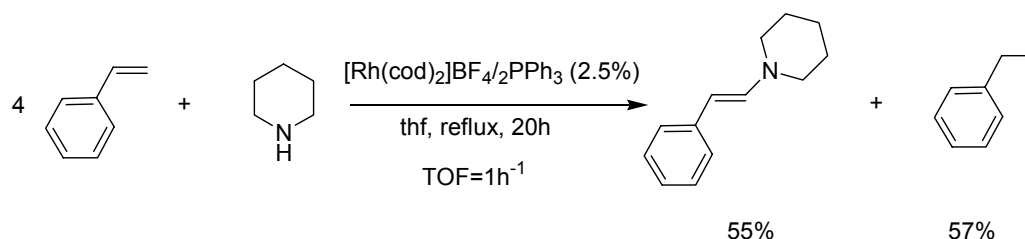
Schema 15: postulierter Mechanismus der Rh-katalysierten basischen Aminierung mit Anilin.

NMR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass sich bei Zugabe eines starken Überschusses an Lithiumanilid zu einer Lösung von $[\text{RhCl}(\text{PR}_3)_2]_2$ der nebenstehende Komplex $[\text{Rh}(\text{PR}_3)_2(\text{NHPh})_2\text{Li}]$ bildet[258,259], welcher sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Rückflussbedingungen über Tage stabil ist. Dieser Komplex wird daher von den Autoren als der ‚resting state‘ des Katalysators angesehen. Zum Reaktionsmechanismus der Aminierungsreaktionen wurden keine detaillierten Studien angestellt. Stattdessen postulieren die Autoren in Anlehnung an den von Milstein und Mitarbeitern beobachteten Mechanismus der Ir-katalysierten Aminierung von Norbornen mit Anilin den in Schema 15 gezeigten Mechanismus, der als modifizierter Aminaktivierungsmechanismus klassifiziert werden kann[257]. Für die Fälle, in denen neben den Hydroaminierungsprodukten auch Produkte der oxidativen Aminierung beobachtet werden, vermuten sie eine Teilung des Reaktionskanals auf der Stufe des Azametallacyclobutans (Schema 15)[17].



Alle bislang bekannten übergangsmetallkatalysierten intermolekularen Aminierungsreaktionen folgen in ihrer Stereoselektivität stets der Markovnikov-Regel. 1997 veröffentlichten Beller, Eichberger und Trauthwein die bis dahin einzige homogen katalysierte Reaktion zur anti-Markovnikov-Aminierung nicht-aktivierter Olefine[26,27]. Durch Verwendung eines Präkatalysators aus

2.5mol% $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ und 5mol% PPh_3 gelang es ihnen, Styrole mit verschiedenen sekundären Aminen selektiv zu den anti-Markovnikov-Produkten zu aminieren (Schema 16).



Schema 16: erste Rh-katalysierte anti-Markovnikov-Aminierung von Styrol.

Die Reaktion verläuft zu 100% selektiv in anti-Markovnikov-Orientierung und erzeugt ausschließlich das Produkt der oxidativen Aminierung. Als Reduktionskomponente dient ein Äquivalent des Olefins, das zum entsprechenden Alkan hydriert wird. Neben Styrol kann auch zugesetztes Cyclooctadien als Wasserstoffakzeptor dienen[260]. Die Reaktion zeigt weitere zentrale Eigenschaften:

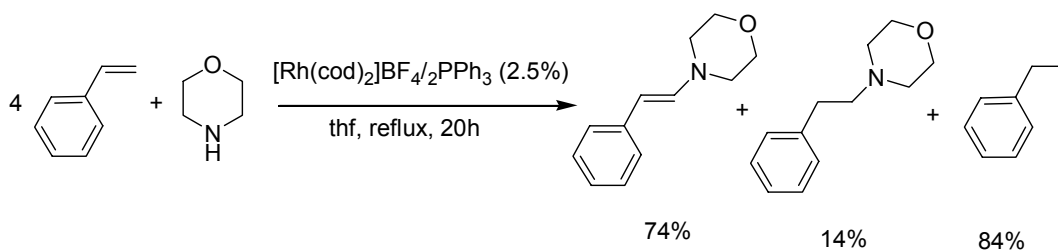
1. Die kationischen Eigenschaften des Katalysators scheinen essentiell: durch die Zugabe koordinierender anionischer Liganden wird die Reaktion unterbunden[27].
2. Die Verwendung von Cyclooctadien oder Norbornadien[27] als Liganden des Präkatalysators stabilisiert den Katalysator und erhöht Umsatz und Ausbeute, sie ist aber nicht essentiell[28]. Gleiches gilt für das zugesetzte Phosphan[27]. Chelatisierende Phosphane sowie stark koordinierende chelatisierende Amine blockieren die Reaktion.
3. Die Reaktion toleriert Substituenten am Phenylkern des Styrols; allerdings schwankt die Ausbeute mit dem Substituenten: elektronenziehende Substituenten setzen die Ausbeute tendenziell herab, während elektronenschiebende Substituenten sie eher erhöhen[26,27]. Methylsubstitution an der Doppelbindung des Styrols wird nicht toleriert; es findet dann ausschließlich Doppelbindungsisomerisierung statt. Neben Styrolderivaten ist unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen auch 2-Vinylnaphtalin, mal in exzellenten[26,27], mal in enttäuschenden[261] Ausbeuten umsetzbar.

4. Als Aminkomponente kommen in erster Linie sekundäre aliphatische Amine in Frage; Ammoniak und primäre Amine reagieren nicht[26], aromatische Amine wie Anilin[262] oder N-Methylanilin nur bei erhöhter Temperatur[26,27].
5. Die Reaktion ist unabhängig von einem bestimmten Lösungsmittel. Aufgabe des Solvens scheint es zu sein, den kationischen Katalysator zu lösen, ohne selbst zu stark an den Komplex zu koordinieren.
6. Die Reaktion folgt einem relativ einfachen Geschwindigkeitsgesetz:

$$v \sim [\text{Kat}]^{\sim 1} [\text{Olefin}]^{\sim 1} [\text{Amin}]^{\sim 0}$$

7. Das Katalysatorsystem beschleunigt neben der Aminierung auch weitere Reaktionen. Neben dem unten skizzierten Reaktionsspektrum ist die Doppelbindungsisomerisierung von 1,3-Dienen[263] und methylsubstituierten Styrolen (vgl. Punkt 3) sowie die bunte Schar bekannter Telomerisierungsreaktionen von Butadien mit Morpholin zu nennen, welche die 1:1 und 1:2 Addukte sowohl in Markovnikov- als auch in anti-Markovnikov-Orientierung liefern[27]. Bemerkenswert ist auch die Fähigkeit, Deuteriumatome von N-deuterierten Aminen sowohl in die Produkte als auch in die Edukte (am α -C des Amins, an beliebigen Positionen an der Doppelbindung des Olefins) einzubauen[27].
8. Eine spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Reaktionsbedingungen zeigt eine Vielzahl rasch austauschender Rhodiumkomplexe. Die Identifikation einzelner Spezies ist wegen der Vielzahl der durch die Austauschprozesse teilweise bis zur Unkenntlichkeit verbreiterten Signale trotz intensiver Bemühungen nicht möglich[27,28].

Unter bestimmten Bedingungen treten neben den Produkten der oxidativen Aminierung auch Hydroaminierungsprodukte auf[27,261] (Schema 17):

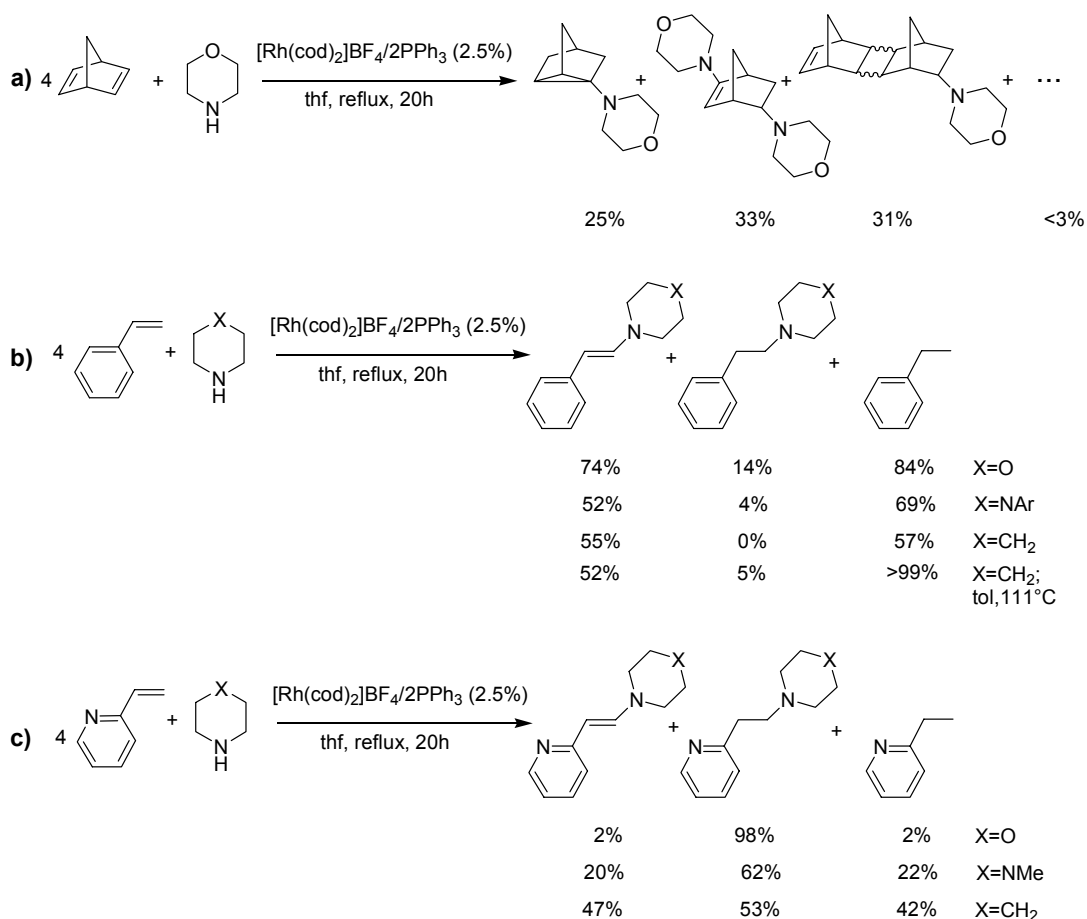


Schema 17: Rh-katalysierte anti-Markovnikov-Hydroaminierung/oxidative Aminierung.

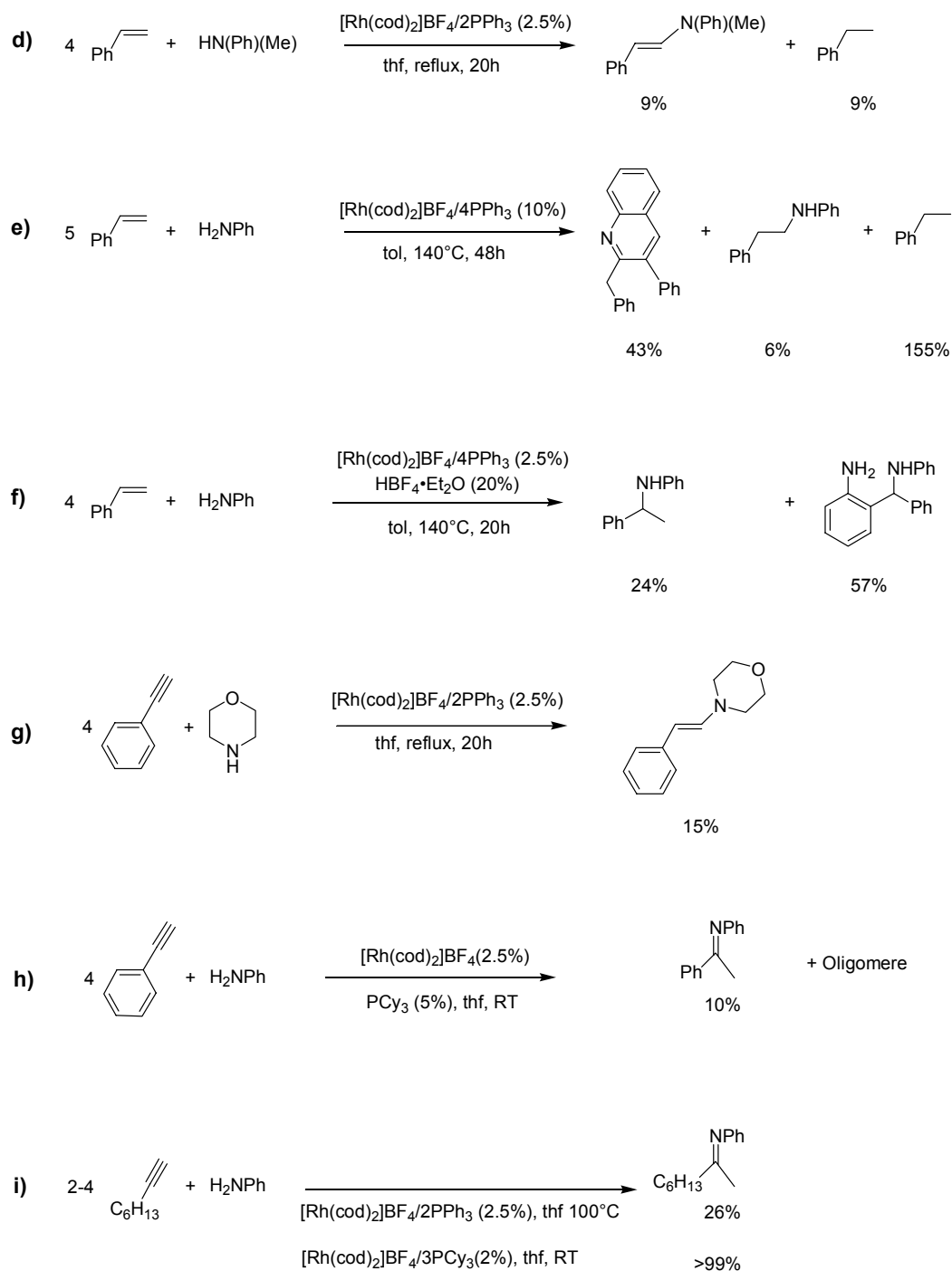
Unter den in Schema 17 gezeigten ‚Standardbedingungen‘ werden die Hydroaminierungsprodukte genau dann beobachtet, wenn das verwendete hexacyclische aliphatische Amin in 4-Position einen schwachen Donor (O, NAryl) trägt[27,261]. Der Donor darf allerdings nicht zu stark koordinieren, da stark chelatisierende Amine die Reaktion inhibieren. Unter Verwendung höherer Temperaturen (110°C in Toluol) oder höherer Styrol/Amin-Verhältnisse zeigt auch das unsubstituierte Piperidin in geringen Mengen das Hydroaminierungsprodukt als Nebenprodukt[27,261]. Unter noch drastischeren Bedingungen (140°C im Druckrohr, 48h, 10%Kat) lässt sich sogar Anilin mit 6% Ausbeute hydroaminieren (Schema 18, Reaktion e). 2-Vinylpyridine liefern unter ‚Standardbedingungen‘ das Hydroaminierungsprodukt teilweise sogar als Hauptprodukt[27,264], allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, dass die Doppelbindung dieser Verbindungsklasse bereits so stark aktiviert ist, dass eine Hydroaminierung mit den verwendeten Aminen selbst ohne Katalysatorzusatz langsam stattfindet. Umfangreiche kinetische Studien sowie Deuterium-Markierungsexperimente bei der Reaktion von Styrol mit Morpholin belegen, dass die Reaktionsprodukte der oxidativen Aminierung und der Hydroaminierung aus getrennten Reaktionskanälen stammen; eine nachträgliche Hydrierung des Enamins der oxidativen Aminierung zum Hydroaminierungsprodukt findet nicht statt[27,261].

Im Laufe der letzten Jahre konnte die Arbeitsgruppe Beller die Anwendbarkeit des $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4/\text{xPR}_3$ -Katalysatorsystems auf eine Vielzahl von Aminierungsreaktionen zeigen. Ein Querschnitt der bekannten Aminierungen ist in Schema 18 gezeigt. Trotz gleichem Katalysator und ähnlichen Reaktionspartnern finden sich zum Teil gravierende Unterschiede in den Produkten: so reagiert z.B. Styrol mit Anilin bei Zugabe von Säure statt in der ‚üblichen‘ anti-Markovnikov oxidativen Aminierung/Hydroaminierung mit anschließender Reaktionskaskade zum Chinolin (Reaktion e) plötzlich in Markovnikov-Orientierung sowie unter Orthoalkylierung des aromatischen Kerns des Anilins (Reaktion f). Die Regiochemie der Hydroaminierung unter Säureeinwirkung ist damit identisch zur Regiochemie der Rh-katalysierten, basenunterstützten Hydroaminierung der selben Reaktanden von Brunet und Mitarbeitern (Schema 14)[256]. Auch bei der Hydroaminierung von Phenylacetylen kehrt sich die Regiochemie beim Übergang von Morpholin (Reaktion g) zum Anilin (Reaktion h) als Aminkomponente um. Die Vielzahl unterschiedlicher Produkte deutet bereits darauf hin, dass dem Katalysatorsystem vermutlich mehrere Wege offen stehen, die je nach Substrat und Katalysatorzusatz beschritten werden können. Für die intensiver untersuchte

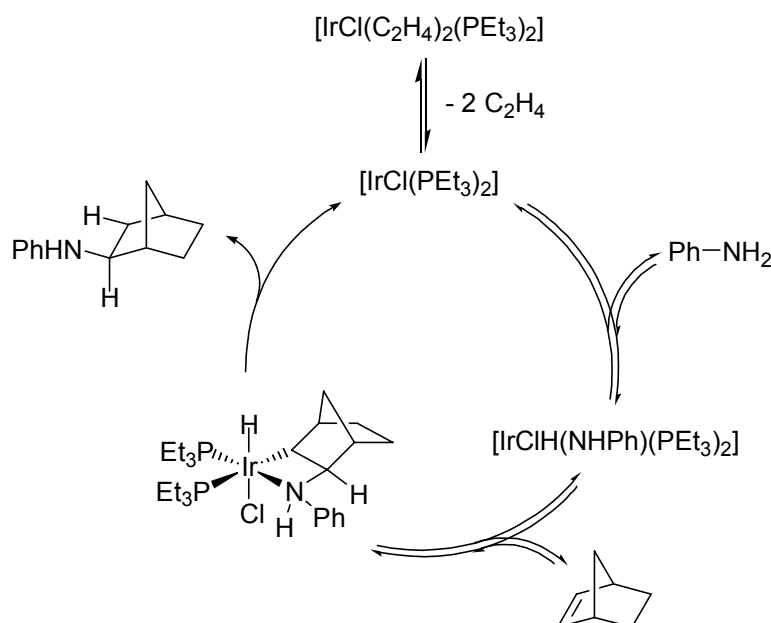
Hydroaminierung terminaler Alkine beispielsweise konnte neben der Markovnikov-Orientierung des Produkts und den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen auch eine abweichende Kinetik $v \sim [\text{Kat}]^{\approx 1} [\text{Olefin}]^{\approx 0} [\text{Amin}]^{\approx 1}$ gefunden werden [28], was zusammen genommen als Nachweis für unterschiedliche Mechanismen für die Hydroaminierung von Alkenen einerseits und Alkinen andererseits angesehen werden muss. Insgesamt bilden die mangelhafte Kenntnis der Zusammensetzung der Reaktionsmischung sowie das Fehlen einer konsistenten mechanistischen Vorstellung vom Ablauf der Reaktion die größten Hindernisse für eine systematische Fortentwicklung der Katalyse.



Schema 18: Rh-katalysierte anti-Markovnikov-Aminierungen von aliphatischen Aminen nach Beller und Mitarbeitern. a) Aminierung von Norbornadien [265]; b) Oxidative Aminierung/Hydroaminierung von Styrol [261]; c) Oxidative Aminierung/Hydroaminierung von Vinylpyridin [264].



Schema 18(cont): d) Oxidative Aminierung/Hydroaminierung von Styrol mit Methylanilin[26]; e) Oxidative Aminierung/Dominoreaktion von Styrolen mit Anilinen zu Chinolinen[262]; f) Säure-cokatalysierte Markovnikov-Hydroaminierung/Orthoalkylierung von Styrol mit Anilin[266]; g) anti-Markovnikov-Hydroaminierung von Phenylacetylen mit Anilin[267]; h-i) Markovnikov-Hydroaminierung von terminalen Alkinen mit Anilinen[267].



Schema 19: Mechanismus der Ir-katalysierten Hydroaminierung von Norbornen mit Anilin nach Casalnuovo, Calabrese und Milstein.

Im Gegensatz zu den reaktiveren, aber mechanistisch weitgehend unverstandenen, Rh-katalysierten Aminierungen existieren für die Ir-katalysierten Reaktionen sehr genaue Kenntnisse zum Mechanismus. In einer für das Verständnis des Reaktionsmechanismus von Aminierungsreaktionen durch späte Übergangsmetalle wegweisenden Arbeit[203] konnten Casalnuovo, Calabrese und Milstein 1988 den Mechanismus der Ir(I)-katalysierten Hydroaminierung von Norbornen mit Anilin nachzeichnen. Der Mechanismus ist in Schema 19 gezeigt. Aus der Katalysatorvorstufe bildet sich unter den Reaktionsbedingungen durch Ethylendissoziation die reaktive 14-Valenzelektronenspezies $[\text{IrCl}(\text{PEt}_3)_2]$, welche Anilin reversibel oxidativ addiert. Durch Koordination von Norbornen und Insertion in die Ir-N Bindung wird ein Azairidacyclus gebildet, dessen Struktur durch Kristallstrukturanalyse gesichert ist. Auch die C-N Bindungsknüpfungsreaktion ist reversibel. Im abschließenden, irreversiblen Schritt wird das Produkt durch reduktive Eliminierung unter Regenerierung der aktiven Spezies freigesetzt. Voraussetzung für die Eliminierung ist die vorgelagerte, reversible Dissoziation des zum Wasserstoff *trans*-ständig angeordneten Chlorid-Liganden. Dies wird durch die Zugabe des Lewis-sauren Cokatalysators ZnCl_2 unterstützt. Ohne Zugabe des Cokatalysators liegt die gemessene Barriere für die Liganddissoziation und reduktive Eliminierung bei $\Delta G^\ddagger(46^\circ\text{C}) > 27 \text{ kcal/mol}$, was höher liegt als die Barriere der Rückreaktion zur Hydrido-Amidospezies von $\Delta G^\ddagger(46^\circ\text{C}) = 24.5 \text{ kcal/mol}$; bei

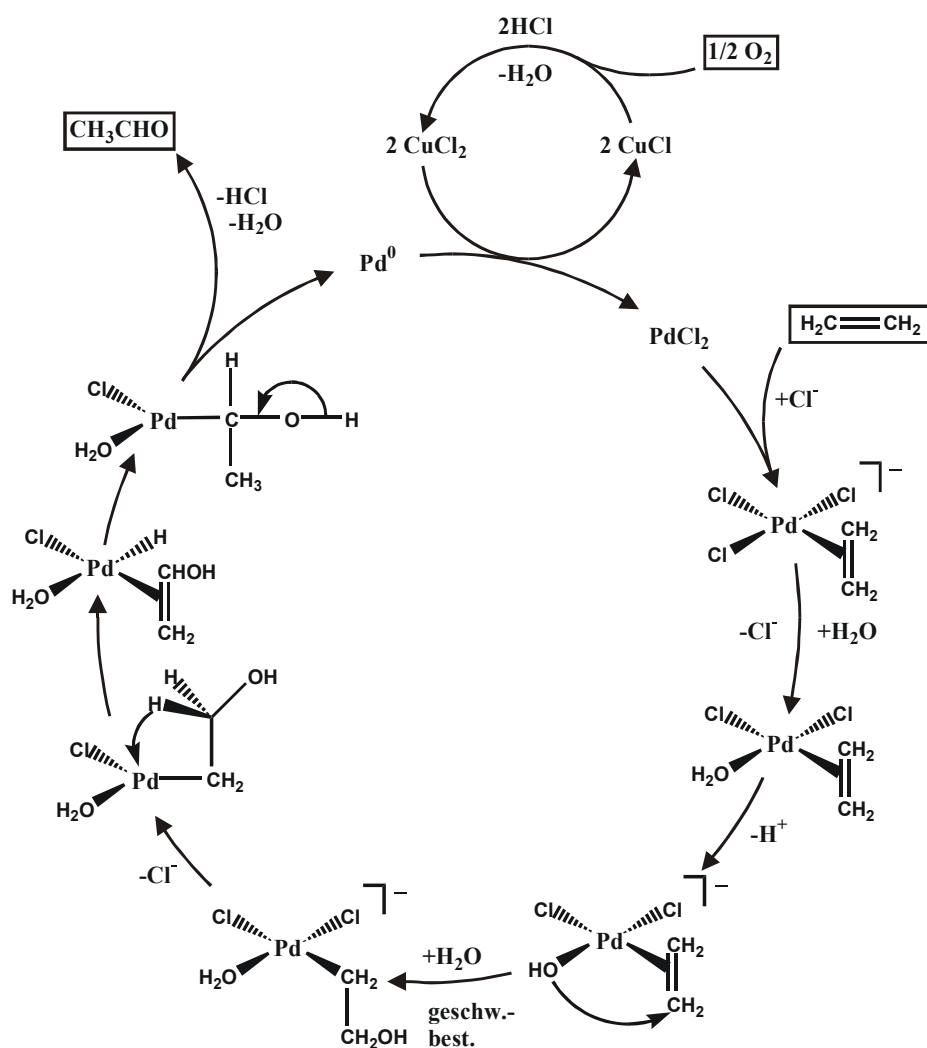
Zugabe des Cokatalysators ZnCl_2 verläuft die Reaktion bereits bei Raumtemperatur rasch. Unter Verwendung von 10mol% $[\text{IrCl}(\text{eth})(\text{PEt})_3]$ und 2mol% ZnCl_2 verläuft die Hydroaminierung von Norbornen mit Anilin in siedendem thf katalytisch. Mit maximal sieben Umläufen innerhalb von 48 Stunden ist sie zwar ohne synthetischen Wert, bildet aber nach wie vor das einzige System, das in allen Elementarschritten dokumentiert ist.

Aufbauend auf den Arbeiten von Milstein konnten Togni und Mitarbeiter eine enantioselektive, intermolekulare Hydroaminierung entwickeln[268]. Unter Verwendung dinuclearer Chloro-Iridiumkomplexe mit chiralen chelatisierenden Diphosphanliganden wie Josiphos, Binap oder Biphenp als Präkatalysator konnten Enantioselektivitäten bis 95%ee in der Testreaktion zwischen Norbornen und Anilin erreicht werden. Der Zusatz von ‚nackten‘ Fluoridionen erwies sich dabei als hilfreich sowohl für die Aktivität als auch für die Selektivität des Katalysators.

Abschließend ist zu bemerken, dass keine literaturbekannten Cobalt-katalysierte Aminierungen gefunden werden konnten.

Gruppe10: Ni, Pd, Pt

Der Angriff eines Nucleophils auf C-C Mehrfachbindungen, die an Übergangsmetalle der 10. Gruppe koordiniert sind, ist eine gängige Reaktion in der metallorganischen Katalyse. Prominentestes Beispiel ist die ‚Wacker-Prozess‘ Palladium-katalysierte Addition von Wasser und anderen Nucleophilen an Olefine, die als Einzug in die Lehrbücher der metallorganischen Chemie gefunden hat[269-271]. Mit Wasser als Nucleophil können mit dem Wacker-Prozess Aldehyde und Ketone auch in industriellem Maßstab katalytisch erzeugt werden. Der Mechanismus ist schematisch in Schema 20 gezeigt[270,272]. Ein naheliegender Ansatz zur Suche nach einem Katalysator zur Aminierung wäre nun, die Sauerstoff-Nucleophile des Wacker-Prozesses (Wasser, Alkohole, organische Säuren) durch entsprechende Stickstoff-Nucleophile wie z.B. Amine zu ersetzen. Dabei treten einige Probleme auf, die in erster Linie aus den unterschiedlichen Basizitäten und Koordinations-eigenschaften von Aminen und Sauerstoff-Nucleophilen resultieren. So ist beispielsweise die ‚Aktivierung des Nucleophils‘ bei Aminen sowohl durch Deprotonierung analog zum Wacker-Prozess als auch durch oxidative Addition an das Metallzentrum deutlich ungünstiger. Die Deprotonierung ist wegen der erhöhten Basizität der Amine nur mit sehr starken Basen möglich, was zum restlichen Katalysezyklus inkompatibel ist. Die oxidative Addition ist im



Schema 20: Mechanismus der Wacker-Oxidation[270].

Gegensatz zu den Ir-Systemen von Milstein und Mitarbeitern[202,203] beim Platin als dessen Homologen der Gruppe 10 thermodynamisch derart ungünstig, dass sie experimentell nicht beobachtet wird[219,273]⁷. Eine klassische Aminaktivierung erscheint daher für die ersten Teilschritte eines Wacker-analogen Prozesses nicht möglich. Dies ist glücklicherweise auch nicht

⁷ Umgekehrt zeigen die Hydrido-Amido-Platinkomplexe einen ausgeprägten Hang zur reduktiven Eliminierung des Amins. Hat man die Komplexe aber auf einem anderen Weg erzeugt, so kann im Falle des *trans*-[Pt(H)(NHPh)(PEt₃)₂] eine stöchiometrische Aminierung von Acrylnitril durchführen[273]; eine Aminierung anderer Olefine wie Ethylen, Diphenylacetylen oder *cis*-Stilben ist mit diesem Komplex allerdings nicht möglich. Dies in Kombination mit der relativ hohen Stabilität der Alkylamino-Platinkomplexe dürfte ein Grund sein, warum neben einer katalytischen 1:1-telomerisierung von 1,3-Butadien[12] bislang nur stöchiometrische Aminierungen mit Platinverbindungen gelungen sind[13].

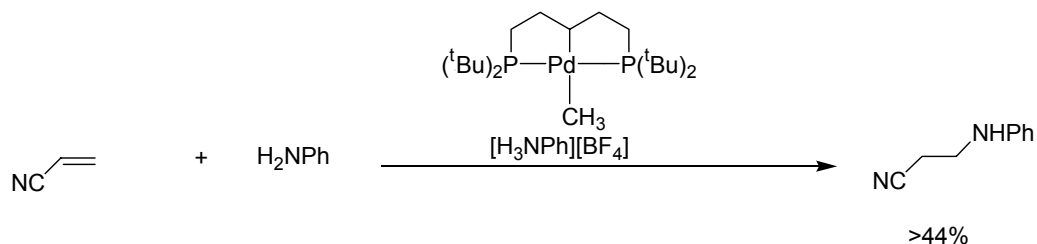
notwendig, da die Koordination des Olefins an Pd- oder Pt-Zentren ausreicht, um einen Angriff selbst eines nicht-aktiviertenamins wie Anilin auf das Olefin auch bei tiefer Temperatur zu ermöglichen (Olefinaktivierung). Für Platin-komplexe ist diese Reaktion lange bekannt[18,274,275]. Die aus der Reaktion von Anilin bzw. aliphatischen Aminen mit *cis*-[PtCl₂(Olefin)(PⁿBu₃)] resultierenden Aminoalkylkomplexe sind bei Raumtemperatur stabil. Auch in der Palladiumchemie sind solche Additionsreaktionen bekannt[197,276-278], allerdings sind die entstehenden Aminoalkyl-Palladiumkomplexe etwas instabiler. Der Angriff erfolgt bei beiden Metallen durch ein externes Amin, welches sich an die Doppelbindung *trans*-ständig zur sich gleichzeitig ausbildenden Metall-Kohlenstoffbindung addiert[274,277]. Die Regiochemie der Addition erfolgt bei sterisch wenig gehinderten Aminen und Olefinen am höher substituierten C-Atom (Markovnikov-Orientierung), bei zunehmender sterischer Hinderung bildet sich auch das anti-Markovnikov-Produkt[13,21,275,278].

Das Hauptproblem bei der Anwendung der Olefinaktivierung liegt darin, dass Amine verglichen mit den Sauerstoff-Nucleophilen deutlich bessere Liganden sind: die Substitution des koordinierten Olefins durch das Amin tritt daher in Konkurrenz zur nukleophilen Addition. Die Aminkomplexe bilden eine thermodynamische Falle, die eine weitere Katalyse unterbindet. Zwar lässt sich die Bildung der thermodynamisch stabileren Aminkomplexe durch Absenken der Reaktionstemperatur auf -50-0°C kinetisch hemmen[197,274-278]⁸, allerdings wird durch die Temperaturabsenkung die Spaltung der Metall-Alkylbindung ebenfalls unterbunden. Die bei niedriger Temperatur stabilen Aminoalkylkomplexe lassen sich NMR-spektroskopisch gut beobachten oder durch Wasserstoffquellen protolytisch (z.B. mit HCl) oder reduktiv (z.B. mit NaBH₄ oder H₂) stöchiometrisch unter Freisetzung desamins spalten.

Erwärmt man einen [Pd(Cl)(NHR₂)(CH₂CH₂NR₂)]-Komplex langsam, so offenbart sich ein weiteres Problem Wacker-analoger Aminierungsreaktionen: das durch β-H-Eliminierung entstehende Enamin ist so oxidationsempfindlich, dass es bereits von dem in der Lösung befindlichem Pd(II) oxidiert wird[277]. Entsprechend wird es für viele Amin/Olefinkombinationen schwer bis unmöglich sein, ein geeignetes Oxidationsmittel für die oxidativen Regene-

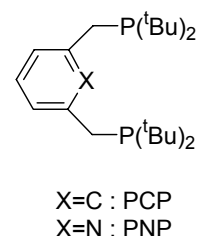
⁸ Aus der Tatsache, dass bei hohen Temperaturen die Substitution, bei niedrigen Temperaturen hingegen die Addition desamins an das Olefin erfolgt, lassen sich die folgenden wichtigen Schlüsse ziehen: 1) Für die betrachteten Pd- und Pt-Komplexe besitzt die Substitutionsreaktion eine höhere Barriere als die Additionsreaktion, was eine kinetische Hemmung der Substitution bei niedrigen Temperaturen ermöglicht (kinetische Produktkontrolle). 2) Die Additionsreaktion ist thermodynamisch ungünstiger als die Substitution. Sie ist obendrein bei hohen Temperaturen reversibel (thermodynamische Produktkontrolle).

rierungsschritte $\text{Pd}(0) \rightarrow \text{Pd}(\text{II})$ des Wacker-Prozess zu finden. Einen Ausweg aus diesem Problem konnten Seligson und Trogler zeigen, indem sie durch Zugabe co-katalytischer Mengen Säure die protolytische Spaltung relativ zur β -H-Eliminierung soweit beschleunigten, dass eine katalytische Hydroaminierung von aktivierten Olefinen mit Anilin möglich wird[279].



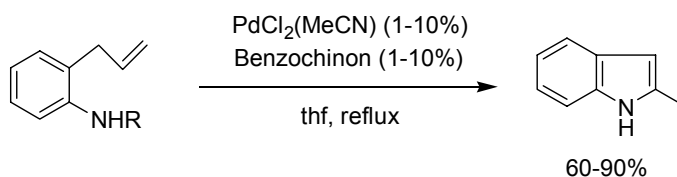
Schema 21 Pd-katalysierte Hydroaminierung von Acrylnitril nach Seligson und Trogler.

Die Katalyse wurde mit Acrylnitril als Olefinkomponente durchgeführt. Experimente mit anderen aktivierten Olefinen wie Methylacrylat, Acrolein oder Crotonitril zeigten geringe Umsätze. Die deutlich erhöhte Stabilität des Katalysators bei Verwendung des in Schema 21 gezeigten dreizähnigen Liganden gegenüber den ebenfalls getesteten Bisalkylkomplexen mit mono- und bidentaten Phosphanen wird von den Autoren auf die erhöhte Stabilität des Zuschauer-Alkyliganden gegen Protonierung zurückgeführt. Möglicherweise liegt das Geheimnis aber auch in der effektiven Unterdrückung der β -H-Eliminierung durch den dreizähnigen Liganden, wie sie von Taube und Mitarbeitern bei $[\text{Pd}(\text{PNP})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]^+$ (PNP=2,6-Bis(diphenylphosphino)methylpyridin) ebenfalls beobachtet wird[197].



Das Gebiet wurde kürzlich von Kawatsura und Hartwig aufgegriffen[280]. Sie konnten zeigen, dass eine Reihe von $\text{Pd}(\text{II})$ -, $\text{Ru}(\text{II})$ -, $\text{Ir}(\text{I})$ - und $\text{Rh}(\text{I})$ -Komplexen die Addition von aliphatischen Aminen und Anilin an aktivierte Olefine katalysieren. Dabei zeigten sich insbesondere die dreizähnigen Liganden PCP und PNP als aktiv; die Autoren mussten aber auch feststellen, dass bereits einzelne Liganden ohne Übergangsmetalle (z.B. $[\text{H}_3\text{NPh}][\text{BF}_4]$ /Phosphan oder Spuren von MeLi) die Hydroaminierung von Acrylnitril durch Anilin katalysieren. Es wurden keine mechanistischen Untersuchungen durchgeführt. Angesichts der Unterschiedlichkeit der Katalysatoren vermuten die Autoren die Wirksamkeit mehrerer Mechanismen.

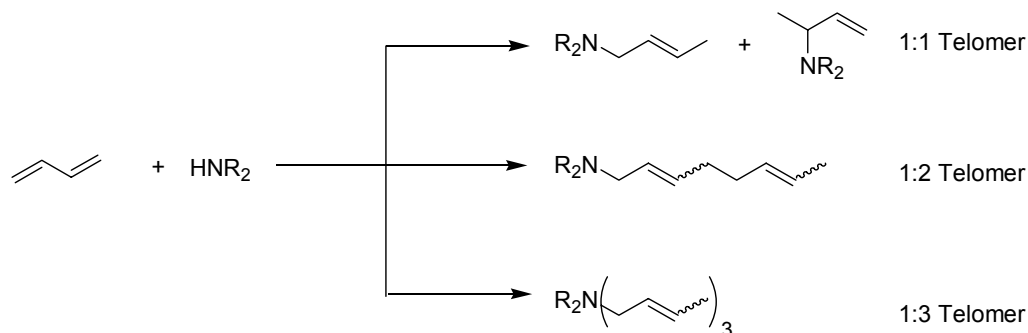
Dass es trotz der vielen Schwierigkeiten möglich ist, durch fine-tuning der Reaktionsbedingungen und vor allem der Substrate eine dem Wacker-Prozess analoge Aminierungsreaktion zu konstruieren, konnten Hegedus und Mitarbeiter Ende der 70er Jahre eindrucksvoll zeigen[281,282]. Mittels $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ als Katalysator konnten sie 2-Vinylaniline intramolekular zu Indolen aminieren. Als Oxidationskomponente können sowohl CuI als auch Benzochinon eingesetzt werden (Schema 22).



Schema 22: Pd-katalysierte Synthese von Indolen nach Hegedus und Mitarbeitern.

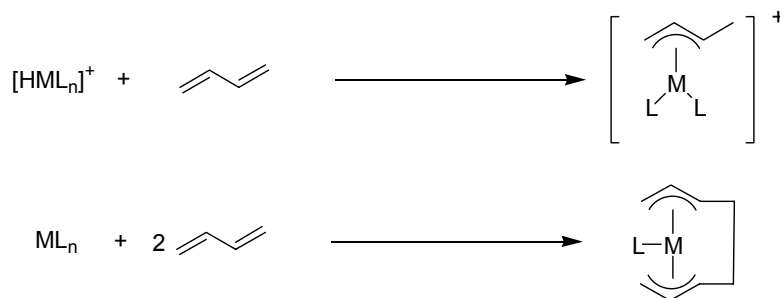
Das Verfahren konnte zu einem allgemeinen Syntheseweg für Indole erweitert werden[283]. Erweiterungen zur Synthese verwandter Stickstoff-Heterocyclen sind ebenfalls durchgeführt worden[13].

Trotz der Erfolge bei der Indolsynthese scheint der Versuch, eine Wacker-analoge Aminierungsreaktionen zu entwickeln, auf Grund der Vielfalt der Probleme kein universell anwendbares Verfahren zu versprechen. Es wundert daher nicht, dass sich die aktuell vielversprechendsten Ansätze auf dem Gebiet der Pd-katalysierten Aminierung eine andere zentrale Eigenschaft der Übergangsmetalle der 10. Gruppe zu eigen machen: die Tendenz zur Bildung von Allylkomplexen, die als Zwischenstufen das Feld der klassischen Additionschemie an π -komplexierte Allylsysteme eröffnen[270]. Von Arbeiten aus den 70er Jahren ist bekannt, dass Komplexe der 10. Gruppe effiziente Katalysatoren für die Telomerisation von 1,3-Dienen mit Aminen sind[12].



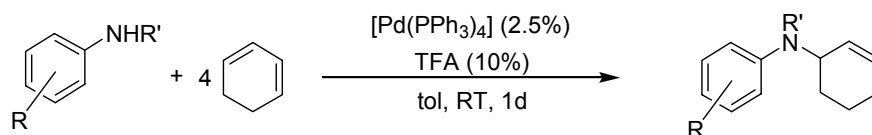
Schema 23: Telomerisierungsprodukte von 1,3-Butadien mit sekundären Aminen.

Die Bildung der Telomere erfolgt über η^3 -Allylkomplexe; das Verhältnis von 1:1- und 1:2-Telomeren hängt von der Geschwindigkeit der Addition an ein koordiniertes Dien relativ zur Geschwindigkeit der Kupplungsreaktion zweier Olefinkomponenten ab (Schema 24). Ein Überschuss an Phosphanliganden sowie die Anwesenheit kokatalytischer Mengen Brønsted- oder Lewis-Säure bevorzugt die Bildung von 1:1-Telomeren.



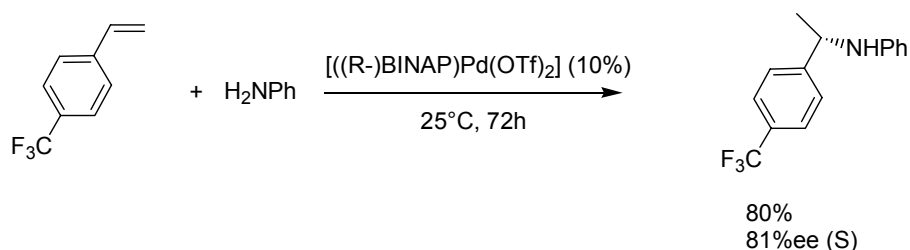
Schema 24: Zwischenstufen der Hydroaminierung versus Telomerisation von 1,3-Butadien.

Löber, Kawatsura und Hartwig haben diese Ergebnisse kürzlich aufgegriffen[284]. In einem High-throughput-screening-Experiment mit colorimetrischer Umsatzkontrolle untersuchten sie die Tauglichkeit einer großen Breite von Metall/Phosphankombinationen zur Aminierung von Dienen mit Anilin. Es stellte sich heraus, dass $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ in Kombination mit co-katalytischen Mengen Trifluoressigsäure (TFA) einen aktiven Katalysator zur 1:1-Telomerisation von Cyclohexadien mit verschiedenen Anilinen bildet (Schema 25); auf die Säure kann unter Reaktionsverlangsamung oft verzichtet werden. Die Reaktion erfolgt formal als 1,4-Hydroaminierung des Diens.



Schema 25: Pd-katalysierte 1,4-Hydroaminierung von 1,3-Diolefinen nach Hartwig und Mitarbeitern.

Die Reaktion konnte auch auf weitere zyklische und azyklische Amine ausgeweitet werden; unsymmetrisch substituierte Diene (Isopren) zeigten mit Anilin und Methylanilin überwiegend anti-Markovnikov-Addition. Mit chiralen Bisphosphan-bisaminliganden konnte ohne Säurezusatz eine stereoselektive Aminierung erreicht werden (Schema 26).

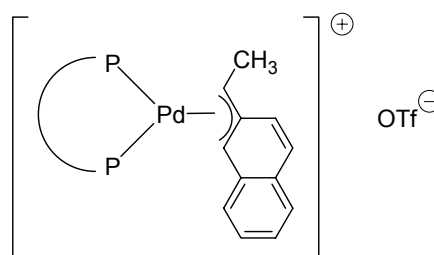


Schema 26: Rh-katalysierte anti-Markovnikov- Hydroaminierung/oxidative Aminierung.

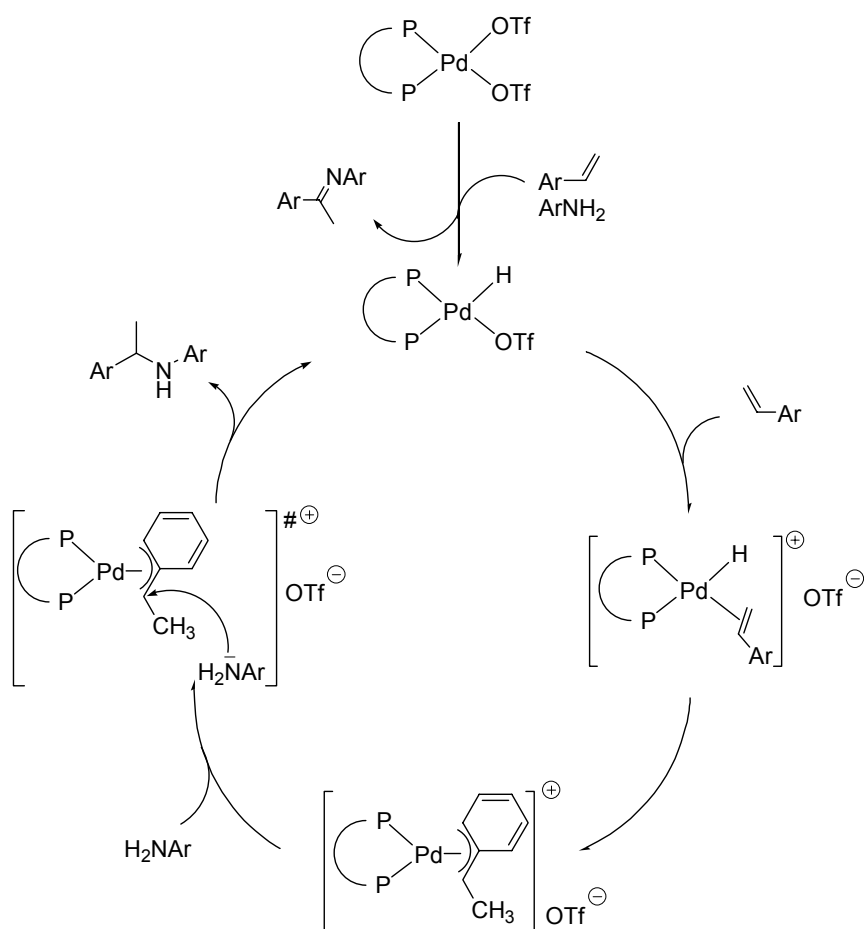
Mechanistisch werden zwei Alternativen postuliert, die beide Allylkomplexe als zentrale Zwischenstufe enthalten. Sie unterscheiden sich nur in der Additionsreihenfolge an das Pd-koordinierte 1,3-Dien: in einem Fall erfolgt die Bildung der Allylspezies durch Angriff eines Protons, im anderen Fall durch Angriff des Amins auf das koordinierte Dien.

Kawatsura und Hartwig gelang es, die Reaktion von 1,3-Dienen auf Styrole zu übertragen[285]. Es werden ausschließlich die Markovnikov-Produkte der Hydroaminierung gebildet. Eine stereoselektive Reaktionsführung ist möglich.

In einer kürzlich erschienen Arbeit[286] am System Vinylnaphtalin/Anilin konnten wesentliche Fortschritte zur Aufklärung des Mechanismus dieser Reaktion erzielt werden. Aus NMR-Experimenten an der aktiven Katalysatormischung konnte die Existenz einer Ethylnaphtyl-Palladiumspezies nachgewiesen werden, die nachfolgend isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurde. Sie zeigt nebenstehend skizzierte η^3 -Koordination eines endständig protonierten Vinylnaphtalins an das Palladiumzentrum, was die Bedeutung von Allylspezies für die Katalyse belegt. Entstanden ist der Komplex mit großer Wahrscheinlichkeit aus der Insertion des Olefins in eine Pd-H Bindung, die wiederum Reaktionsprodukt einer vorangegangenen Pd-unterstützten oxidativen Aminierung von Vinylnaphtalin mit Anilin ist⁹. Der Nachweis, dass der erhaltene Komplex Zwischenstufe der Katalyse ist und im nachfolgenden geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durch ein externes Amin angegriffen wird, macht den in Schema 27 gezeigten mechanistischen Ablauf für die Katalyse sehr plausibel.

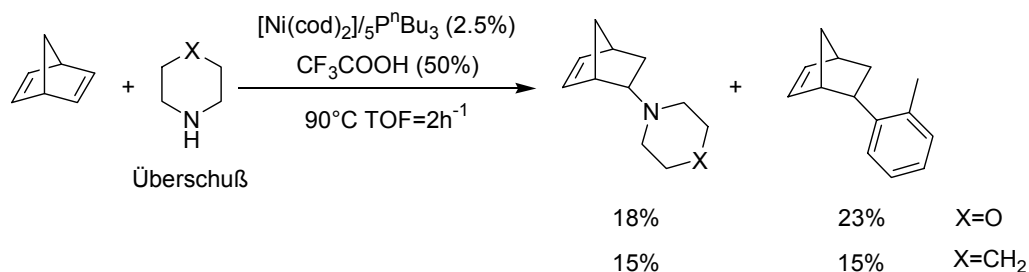


⁹ Das Imin als Produkt der oxidativen Aminierung konnte in stöchiometrischem Verhältnis verglichen mit der eingesetzten Katalysatormenge in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden[286].



Schema 27: Mechanismus der Pd-katalysierten Markovnikov-Hydroaminierung von Styrolen mit Anilin nach Hartwig und Mitarbeitern.

Ni-katalysierte Aminierungen sind im Gegensatz zum Pd kaum bekannt. Neben einigen Arbeiten zu 1:1-Telomerisierungen von 1,3-Dienen[12] konnte nur eine Arbeit gefunden werden, in der bei Umsetzung von Norbornadien mit Piperidin und Morpholin das Hydroaminierungsprodukt gebildet wird[287].



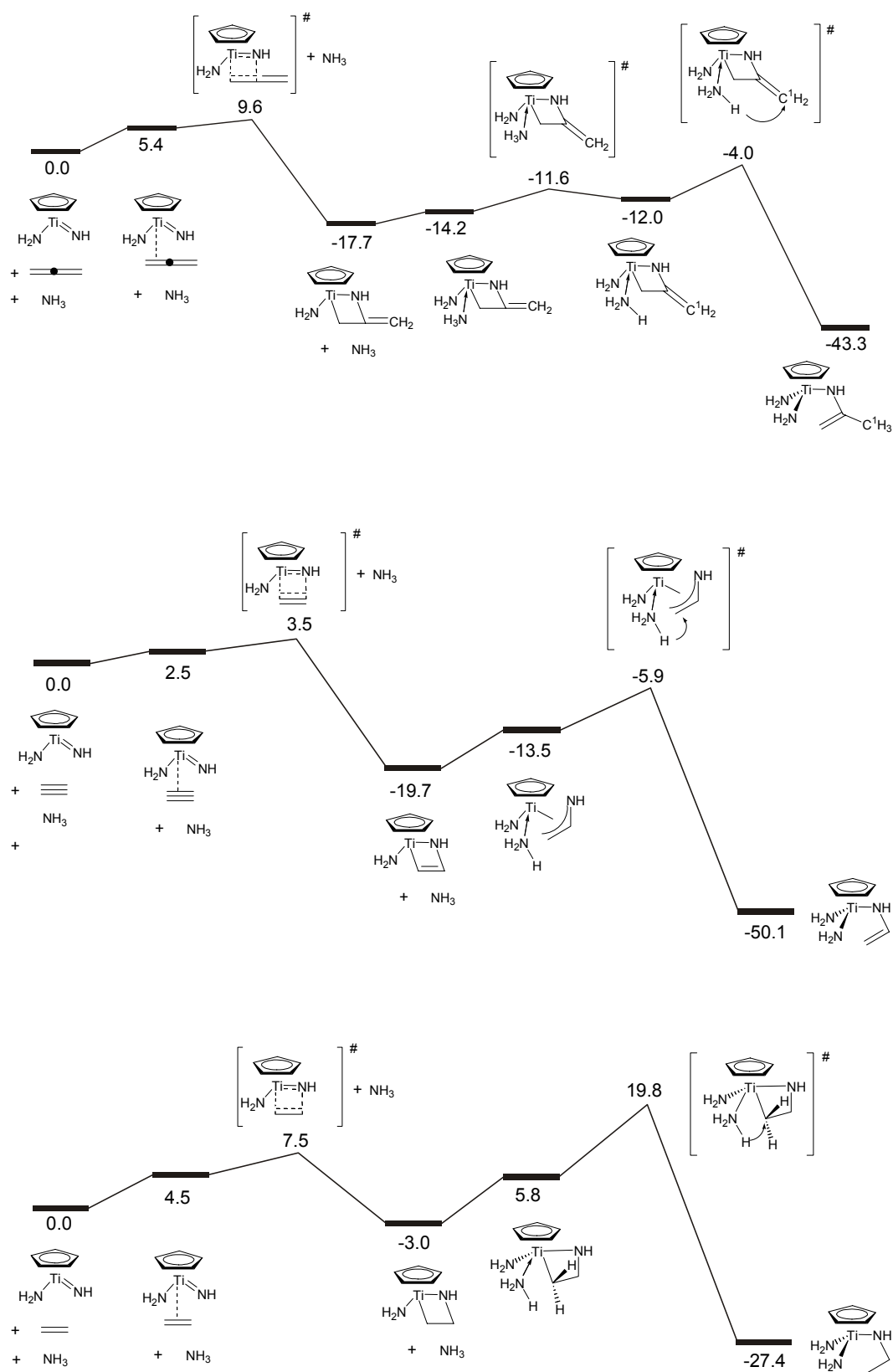
Schema 28: Ni-katalysierte Hydroaminierung von Norbornadien nach Kiji und Mitarbeitern.

2.4. Theoretische Untersuchungen

In der Literatur existieren bislang nur zwei größere theoretische Arbeiten, die den Mechanismus der metallkatalysierten Aminierung zum Thema haben. Eine kürzlich erschienene Arbeit von Straub und Bergman[228] behandelt den Mechanismus der Hydroaminierung von Allen, Acetylen und Ethylen mit $[\text{CpTi}(\text{NH})(\text{NH}_2)]$. Aufbauend auf dem in Schema 10 gezeigten experimentell gefundenen Mechanismus der Hydroaminierung von Allen mit $[\text{CpTi}(\text{NPh})(\text{py})]$ berechnen die Autoren das Reaktionsprofil des Katalysezyklus bei Normaltemperatur ($\Delta G(298\text{K})$) mit dem B3LYP-Funktional unter Verwendung einer polarisierten triple- ξ -Basis. Die Energieprofile sind in Schema 29 zusammengefasst. Ist der aktive Modellkatalysator durch Pyridin-Dissoziation erst einmal gebildet (was auf dem betrachteten Niveau 10.5kcal/mol kostet), so liegt für Allen und Acetylen der höchste Punkt des Katalysezyklus mit 9.6 bzw. 3.5kcal/mol im Übergangszustand der [2+2]-Cycloaddition an die Imidospezies, für die Hydroaminierung von Ethylen dagegen im Übergangszustand der Spaltung des Azatitanacyclobutanrings ($\Delta G=19.8\text{kcal/mol}$). Die Energieprofile der Hydroaminierung von Allen und Acetylen einerseits und Ethylen andererseits zeigen zwei wesentliche Unterschiede:

1. Die zunächst gebildete Azatitanacyclobutanspezies ist beim Allen und Acetylen um gut 15kcal/mol stabiler als beim Ethylen
2. Die Reaktionssequenz aus Gleichgewichten bis zum Übergangszustand der Protonierung ist mit 21.8kcal/mol beim Ethylen gegenüber 13.7kcal/mol bzw. 13.8kcal/mol beim Allen/Acetylen deutlich erhöht. Die Autoren führen dies auf die Tatsache zurück, dass im Fall des Ethylens die Ti-C σ -Bindung direkt protoniert werden muss, während in den beiden anderen Fällen die Protonierung am verbleibenden π -System erfolgt.

Die Autoren diskutieren außerdem den Effekt, den sterisch anspruchsvollere Liganden hervorrufen könnten: bei wachsendem sterischen Anspruch könnte die Koordination eines freien Amins energetisch so ungünstig werden, dass die Protonierung durch das bereits im aktiven Katalysator vorhandene Amid erfolgt. Bei den verwendeten Modellkomplexen ist diese Reaktionssequenz verglichen mit den in Schema 29 gezeigten um 13-15kcal/mol ungünstiger.



Schema 29: Energieprofil ($\Delta G(298.15\text{K})$ in kcal/mol) der Hydroaminierung von Allen, Acetylen und Ethylen mit $[\text{CpTi}(\text{NH})(\text{NH}_2)]$ nach Straub und Bergman[228].

Die bislang umfangreichste theoretische Arbeit, die sich mit dem Thema der Aminierungsreaktionen beschäftigt, ist die Dissertation von Hans Martin Senn[288] aus dem vergangenen Jahr. Teile der Ergebnisse dieser Arbeit sind als Zeitschriftenartikel bzw. Buchkapitel veröffentlicht[289-291]. Als theoretisches Niveau wird die ‚Projector Augmented Wave‘ (PAW) Methode[292] verwendet. Die PAW-Methode ist ein *ab initio* Moleküldynamik-Verfahren[293] basierend auf dem Ansatz von Car und Parrinello[294], das durch eine besonders geschickte Wahl des Basissatzes als sogenannte ‚Projector Augmented Plane Waves‘ eine besonders effiziente Erweiterung des Verfahrens bildet. Als Dichtefunktional kommt das BP86-Funktional zum Einsatz. Die angegebenen Energien sind elektronische Energien ΔE von stationären Punkten auf der Potentialhyperfläche des Dichtefunctionals ohne Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie oder thermodynamischer Korrekturen.

Im ersten Teil seiner Dissertation untersucht Senn den Olefinaktivierungsmechanismus der übergangsmetallkatalysierten Hydroaminierung von Ethylen mit Ammoniak[288,289]. Als aktive Spezies wurde der Komplex *cis*-[MCl(PH₃)₂(eth)]^{z+} (z=0 für M=Co,Rh,Ir; z=1 für Ni,Pd,Pt) angenommen. Der berechnete Katalysezyklus nebst Energieprofil ist in Abbildung 2 gezeigt. Die zentralen Ergebnisse können in den folgenden Punkten zusammengefasst werden:

1. Der Angriff des Ammoniaks auf das koordinierte Olefin erfolgt für die Elemente der Gruppe 9 ausschließlich von der ‚Innenseite‘, also *cis*-ständig zum Metall, während für die Gruppe 10 der Angriff *trans*-ständig, also von der Außenseite, erfolgt.
2. Die Aktivierungsbarrieren für den Angriff des Ammoniaks sind für die Metalle einer Gruppe relativ ähnlich, sie unterscheiden sich aber deutlich zwischen den Gruppen. Für die Gruppe 10 sind die Aktivierungsbarrieren ΔE^\ddagger mit 5-6.5kcal/mol sehr gering, während sie für die Gruppe 9 mit 35.1-38.5kcal/mol recht hoch liegen. Von den Elementen der Gruppe 9 besitzt das Rh die geringste Barriere.
3. Ausgehend von den β -Aminoalkylkomplexen **2** ist die Aktivierungsbarriere für die C-H reduktive Eliminierung für die Metalle der Gruppe 9 kleiner als die Barriere der Rückreaktion zum koordinierten Olefin und Ammoniak; für die Metalle der Gruppe 10 ist die Situation umgekehrt. Entsprechend liegt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Metalle der Gruppe 9 im nucleophilen Angriff des

Ammoniaks auf das koordinierte Olefin, für die Metalle der Gruppe 10 in der Protonierung der M-C Bindung.

4. Absolut betrachtet sind die Aktivierungsbarrieren für die Metalle der Gruppe 10 deutlich niedriger als für die der Gruppe 9. Das Ni ist mit einer maximalen Barriere von $\Delta E^\ddagger = 25.8 \text{ kcal/mol}$ das Metall mit der niedrigsten Aktivierungsbarriere für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

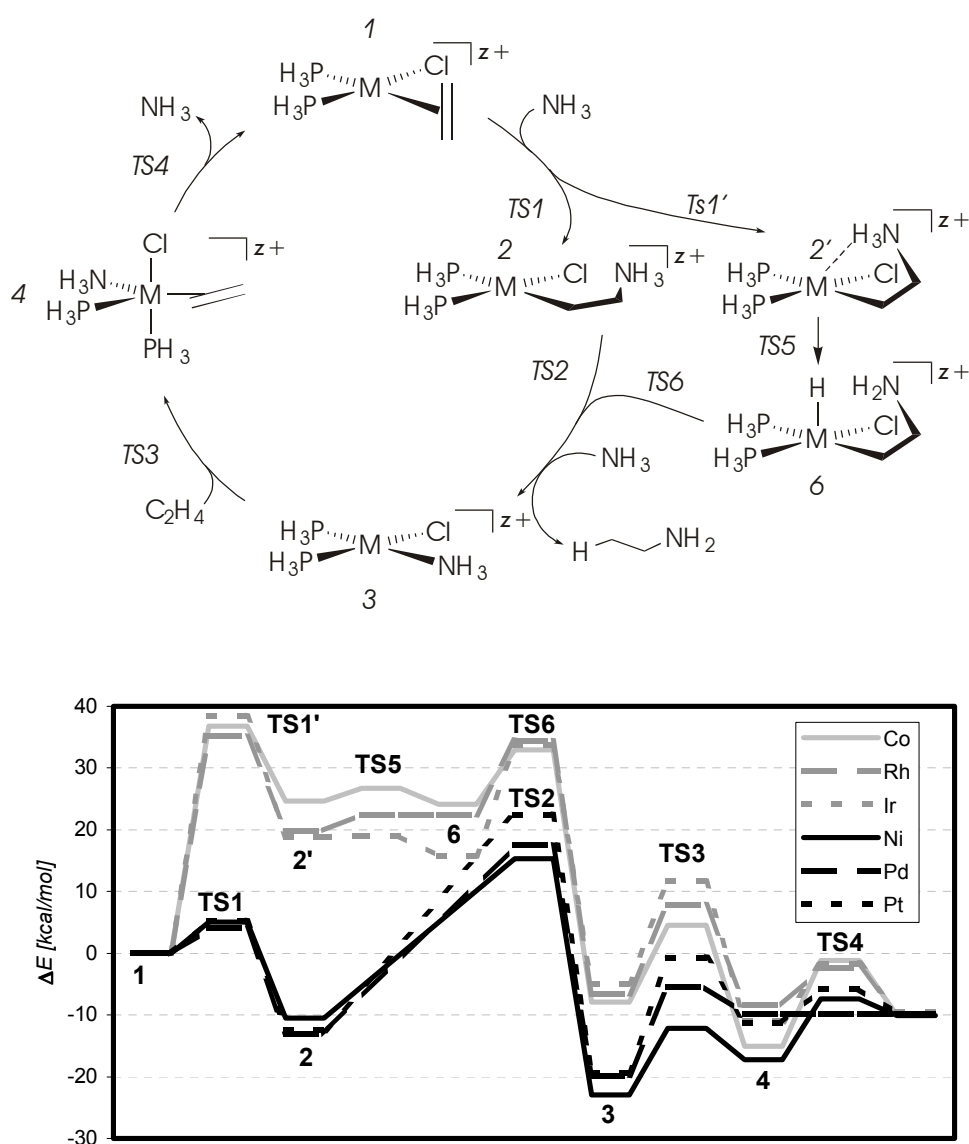


Abbildung 2: Berechneter Mechanismus (oben) und berechnetes Energieprofil (unten) des Katalysezyklus der olefinaktivierten Hydroaminierung von Ammoniak nach Senn[288].

Senn untersuchte darüber hinaus die Aminaktivierungsrouten der Hydroaminierung von Ethylen mit Ammoniak[288]. Im Unterschied zur Olefinaktivierung ist die Studie auf das *cis*-[IrCl(PH₃)₂]-Fragment bzw. dessen NH₃-Addukt als aktive Spezies beschränkt. Es wurden nur die plausibelsten Isomere von Minima und Übergangszuständen verschiedener Reaktionssequenzen untersucht. Der so erhaltene günstigste Reaktionspfad nebst zugehörigem Energieprofil ist in Abbildung 3 gezeigt. Die wichtigsten Punkte lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die postulierte aktive Spezies [Ir(Cl)(PH₃)₂] ist bei dem betrachteten Modellsystem energetisch so ungünstig, dass sie im Katalysezyklus keine Rolle spielt. Das Addukt mit Ammoniak [Ir(Cl)(PH₃)₂(NH₃)] hingegen ist der ‚resting state‘ des Katalysators innerhalb des Katalysezyklus.
2. Den energetisch höchsten Punkt im Zyklus bildet der Übergangszustand der C-N Bindungsknüpfung **TS12.1** mit $\Delta E^\ddagger = 27.3 \text{ kcal/mol}$ bezogen auf den ‚resting state‘ des Katalysators. Die C-N Bindungsknüpfung ist irreversibel. Die Aktivierungsbarriere von **TS10** der oxidativen N-H Addition ist mit $\Delta E^\ddagger = 27.0 \text{ kcal/mol}$ praktisch gleich hoch wie die der C-N Bindungsknüpfung. Diese Reaktion jedoch ist reversibel.
3. Verglichen mit der maximalen Barriere des Olefinmechanismus von $\Delta E^\ddagger = 38.5 \text{ kcal/mol}$ (s.o.) ist der Mechanismus der Aminaktivierung mit einer maximalen Barriere von $\Delta E^\ddagger = 27.3 \text{ kcal/mol}$ deutlich begünstigt.

In einer dritten Studie untersuchte Senn die Donorstärke verschiedener Phosphane PR₃ (R=H,F,CF₃,Me,NMe₂,Ph,*p*-C₆H₄OMe,*p*-C₆H₄NMe₂) sowie ihren Einfluss auf die Barriere der protolytischen Spaltung der Ni-C Bindung in [Ni(Cl)(PR₃)₂(CH₂CH₂NH₂)] [288,290]. Er fand eine relativ gute Korrelation zwischen der Protonenaffinität und der HOMO-Orbitalenergie des Phosphans, woraus er einen direkten Zusammenhang zwischen Donorstärke und der HOMO-Orbitalenergie ableitet. Auch die Barriere der Protonierungsreaktion der Ni-C Bindung korreliert gut mit der HOMO-Orbitalenergie des koordinierten Phosphans. Durch Verwendung ‚starker Donoren‘ wie PMe₃ oder PPh₃ als Liganden lässt sich die Aktivierungsbarriere für die Protonierungsreaktion verglichen mit PH₃ um 4.8-6.0 kcal/mol senken.

Neben den an dieser Stelle zusammengefassten zentralen Ergebnissen bietet die Dissertation von Senn weitere Teilergebnisse, die in wichtigem Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen. Sie werden in den entsprechenden

Kapiteln des Ergebnisteils vorgestellt und mit den Resultaten dieser Arbeit verglichen.

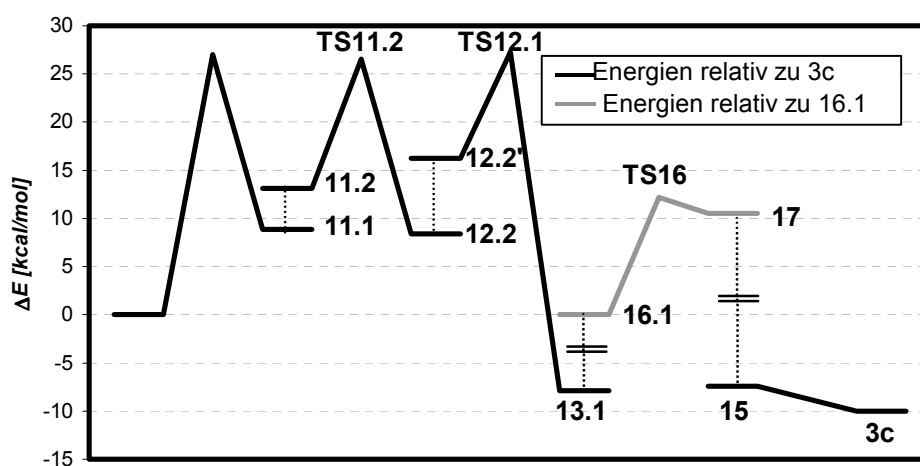
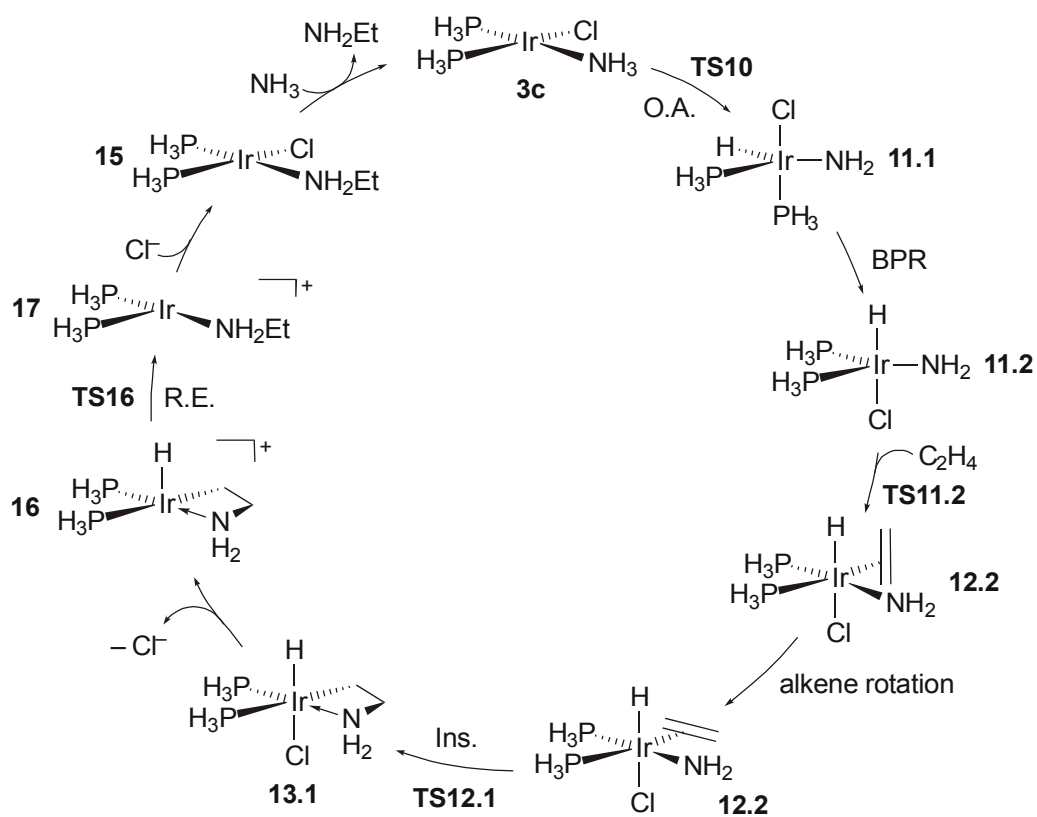


Abbildung 3: Berechneter Mechanismus (oben) und berechnetes Energieprofil (unten) des Katalysezyklus der olefinaktivierten Hydroaminierung von Ammoniak nach Senn[288].

IV. Fragestellungen und Methoden

In diesem Teil wird der Arbeitsplan entwickelt. Dazu werden einige zentrale, bislang ungelösten Probleme der Rh-katalysierten anti-Markovnikov-Aminierung aus Teil I aufgegriffen und zu konkreten Fragestellungen ausgebaut. In Kapitel 2 werden die fachlichen Rahmenbedingungen dieser Arbeit, wie sich aus den literaturbekannten Fakten darstellen, herausgearbeitet und es werden Konsequenzen zum Vorgehen abgeleitet, das im folgenden Kapitel 3 vorgestellt wird. In den Kapiteln 4 bis 6 schließlich werden die technischen Rahmenbedingungen der Arbeit, gegliedert nach theoretischen Methoden und Programmen, Basissätzen und verwendeten Rechananlagen, behandelt.

1. Fragestellungen

Wie im Literaturüberblick in Teil I dargelegt, bildet das Katalysesystem von Beller und Mitarbeitern die derzeit einzige bekannte, katalytisch ablaufende intermolekulare anti-Markovnikov-Aminierung nicht-aktivierter Olefine. Der Literaturüberblick zeigt auch die Schwierigkeiten bei der Weiterentwicklung des Systems. Insbesondere die folgenden ungeklärten Fragen verhindern eine systematische Verbesserung der Reaktion:

- Wie ist die Regioselektivität der Reaktion zu erklären? Warum verläuft die Reaktion als einzige bekannte intermolekulare Olefinaminierung zu 100% anti-Markovnikov?
- Wodurch ist die hohe Substratspezifität zu erklären?

Diese Fragen sind untrennbar mit der bislang völlig ungeklärten Frage nach dem Reaktionsmechanismus der Katalyse verknüpft. Beller und Mitarbeiter schlagen in ihren Arbeiten zwei plausible Alternativmechanismen vor, die in Abbildung 4 schematisch zusammengefasst sind. Die beiden vorgeschlagenen Mechanismen unterscheiden sich lediglich in den ersten Reaktionsschritten. Sie können an Hand dieser Schritte gemäß der Funktionsweise des Rhodiumkatalysators klassifiziert werden. Im ersten Reaktionsmechanismus, in Abbildung 4 als ‚Aminaktivierung‘ bezeichnet, addiert zunächst ein Amin

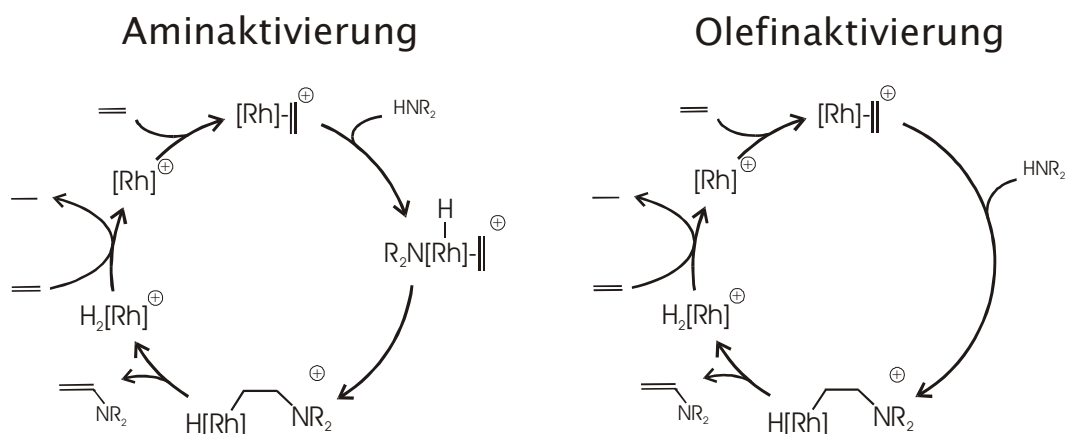


Abbildung 4: Postulierter Reaktionsmechanismus der Rh(I)-katalysierten Olefinaminierung.

oxidativ an das Rh-Zentrum unter Ausbildung einer Hydridorhodiumamid-Spezies. In einem folgenden Reaktionsschritt wird der Amidligand auf ein koordiniertes Olefin übertragen. Es entsteht eine Hydridorhodiumalkyl-Spezies. Die Aufgabe des Katalysators liegt bei diesem Mechanismus darin, das Amin durch Bildung der Amidospezies für einen Angriff auf das Olefin zu aktivieren. Bei dem zweiten vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus greift dagegen ein externes Amin das am Rhodiumzentrum koordinierte Olefin unter Bildung der Hydrio-Rhodium-Alkyl Spezies an. Die Aufgabe des Rhodium-Zentrums liegt in diesem Fall darin, das Olefin durch Koordination für einen Angriff des Amins zu aktivieren.

Die in Abbildung 4 gezeigten Mechanismenvorschläge gelten für die oxidative Aminierung des Olefins (die Doppelbindung bleibt im Produkt erhalten). Für einige Substrate wird zusätzlich zum Enamin als Produkt der oxidativen Aminierung auch das Hydroaminierungsprodukt gefunden. Die postulierten Mechanismen für die Bildung dieses Produkts verlaufen bis zur Bildung der Hydridorhodiumalkyl-Spezies analog zu den postulierten Mechanismen für die oxidative Aminierung. Statt der in Abbildung 4 gezeigten β -Eliminierung zum Produkt der oxidativen Aminierung wird eine reduktive Eliminierung unter Bildung des Hydroaminierungsprodukts und des aktiven Katalysators $[Rh]^+$ postuliert. Eine nachträgliche Hydrierung des Enamins zum Hydroaminierungsprodukt kann nach umfangreichen experimentellen Studien ausgeschlossen werden[27]. Das Produktverhältnis von oxidativer Aminierung zu Hydroaminierung würde somit durch das Geschwindigkeitsverhältnis der β -Eliminierung gegenüber der reduktiven Eliminierung bestimmt. Ob diese Vermutung der Realität entspricht, kann durch die Experimente ebenso wenig geklärt werden wie die Frage, welcher der beiden postulierten Katalysezyklen die Reaktion tatsächlich beschreibt.

Beller und Mitarbeiter machen ebenfalls keinerlei Angaben zur aktiven Spezies der Katalyse, die sie in ihren Arbeiten verkürzt mit $[\text{Rh}]^+$ bezeichnen. Als gesichert ist lediglich die Tatsache anzusehen, dass es sich um eine einkernige, kationische Rh(I)-Spezies handelt. Versuche, dieser Spezies NMR-spektroskopisch durch Untersuchung des *in situ* erzeugten Präkatalysatorsystems oder der aktiven Reaktionsmischung näher zu kommen, führten stets zu Spektren, die wegen ihrer Komplexität und der Breite der Signale nicht auswertbar waren[295]. Die Komplexität der beobachteten Spektren besagt, dass sich in der aktiven Katalysatormischung eine Vielzahl an Spezies im Gleichgewicht befinden. Die Breite der Linien dokumentiert die hohe Geschwindigkeit, mit der diese sich ineinander umwandeln. Hier zeigt sich die extreme Komplexität, mit der man bei der Untersuchung der Reaktion zu kämpfen hat.

Nachdem mit vertretbarem Aufwand auf experimentellem Wege keine weiteren Erkenntnisse zu den skizzierten Problemstellungen erhalten werden konnten, bietet es sich an, sich den Problemen mit den Mitteln der theoretischen Chemie zu nähern. Die Fülle der Fragestellungen, die dabei behandelt werden können, lassen sich in vier Kategorien ordnen:

1. Theoretisch/Methodische Fragestellungen
 - Welche theoretischen Methoden sind für eine effiziente Bestimmung von Geometrie und Energie geeignet?
 - Welchen Einfluss hat die Vernachlässigung von Lösungsmittelleffekten?
 - Welchen Einfluss hat die Verwendung von Modellsubstraten und Liganden statt der im Experiment tatsächlich eingesetzten Verbindungen?
2. Fragen zu den Grenzen des Katalysatorsystems
 - Welche Grenzen setzt die Thermodynamik der Aminierung von Olefinen? Sind mögliche Beschränkungen der Substratspezifität oder der Regiochemie möglicherweise auf thermodynamische Effekte zurückzuführen?
 - Lässt die Komplexchemie des Styrols an Rh(I)-Zentren bereits Schlüsse bezüglich der Besonderheit dieses Substrats zu?
3. Suche nach der katalytisch aktiven Spezies und möglicher Zwischenstufen
 - Welche Hinweise kann man durch theoretische Berechnungen bezüglich der Zusammensetzung der Reaktionsmischung machen? Kann man daraus Hinweise auf die aktive Spezies erhalten?

- Wie kann man mit theoretischen Methoden die experimentelle Identifikation von Spezies in der Reaktionsmischung unterstützen?
4. Klärung des Mechanismus der Katalyse
- Welche Zwischenstufen werden bei den Mechanismen der Olefinaktivierung und der Aminaktivierung durchlaufen? Wie sehen diese Zwischenstufen geometrisch aus? Wie ordnen sie sich energetisch in den Katalysezyklus ein?
 - Wie sehen die Übergangszustände der einzelnen Reaktionswege aus?
 - Wo liegt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse?
 - Können auf Grund theoretischer Berechnungen bestimmte Reaktionswege ausgeschlossen werden?
 - Welche Hinweise lassen sich bezüglich der Regiochemie der Katalyse finden? Warum verläuft die Reaktion strikt anti-Markovnikov?

2. Leitlinien zum Vorgehen

Aus den im vorangegangenen Kapitel entwickelten Fragestellungen lassen sich drei Rahmenbedingungen erkennen, die das Umfeld dieser Arbeit charakterisieren und die wesentliche Konsequenzen auf das Vorgehen in dieser Arbeit haben. Diese Rahmenbedingungen sowie die daraus abgeleiteten Richtlinien zum Vorgehen sind auf der nächsten Seite in einer Übersicht gegenübergestellt.

Den Konsequenzen aus dieser Übersicht entsprechend orientiert sich das Vorgehen in der gesamten Arbeit an zwei Leitlinien

1. Alle Phasen sollten von einem systematischen, vorurteilsfreien Vorgehen gekennzeichnet sein, das keine behandelbaren Zwischenstufen oder Reaktionswege von vornherein ausschließt.
2. Über alle Phasen hinweg soll ein möglichst einheitliches theoretisches Niveau verwendet werden, dessen Genauigkeit gründlich evaluiert sein muss.

Rahmenbedingung	Konsequenz
<ul style="list-style-type: none"> Über die Interna der betrachteten Katalyse wie die aktive Spezies, die Zwischenstufen oder den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist experimentell praktisch nichts bekannt. Das experimentell untersuchte System ist sehr komplex. Die Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Spezies sind sehr klein. Die experimentell verwendeten Ligandsysteme hingegen sind für theoretische Berechnungen sehr groß. Die einzelnen Detailfragen sind vielschichtig; sie erstrecken sich über ein breites Spektrum an Themengebieten, sind aber dennoch miteinander vernetzt. 	<ul style="list-style-type: none"> Fehlende experimentelle Rahmendaten machen eine systematische Untersuchung aller potentiell vorhandener Spezies und aller möglichen Reaktionswege erforderlich. Die Größe der experimentellen Liganden erfordert eine Verwendung von Modellliganden zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus, damit die Vielfalt der möglichen Reaktionswege effizient bearbeitet werden kann. Die geringen Energiedifferenzen andererseits zwingen zu einer eingehenden Beschäftigung mit den Fehlern, die durch die Verwendung der Modellliganden in die Rechnung eingebracht werden. Ein möglichst paralleles Vorgehen ist notwendig; der hohe Vernetzungsgrad erfordert eine direkte Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse.

3. Arbeitsplan

Der Ablauf der Arbeit lässt sich chronologisch in zwei Phasen aufteilen. In der ersten Phase muss ein einheitliches theoretisches Niveau ausgewählt werden und dessen Eignung und Genauigkeit muss überprüft werden. Kriterien zur Auswahl sind nicht nur die Qualität der erzielten Ergebnisse sondern auch die Anwendbarkeit des theoretischen Niveaus auf alle Aspekte, die in dieser Arbeit untersucht werden sollen. Dies bedeutet unter anderem eine akzeptable Effizienz des Niveaus bei der Behandlung großer Systeme. Neben dem theoretischen Niveau ist in dieser Phase auch die Auswahl der ‚Größe‘ des zu untersuchenden Systems notwendig. Zentrale Aufgabe hierbei ist die Auswahl der zu verwendenden Modellliganden (was wird als Modell für ein Phosphan, ein Amin oder ein Olefin verwendet?). Damit verbunden ist die Frage, welche Eigenschaften der realen Liganden modelliert werden müssen (z.B. wie koordiniert Styrol an einen Rh(I)-Komplex?) und ob Lösungsmiteleinflüsse ebenfalls berücksichtigt werden müssen. Des weiteren

ist ein geeigneter Modellkatalysator für die mechanistischen Studien zu wählen. Dieser muss einerseits alle bis dahin gewonnenen theoretischen und experimentellen Erkenntnisse berücksichtigen, andererseits sollte er auch eine möglichst einfache Spezies bilden, um eine systematische Untersuchung seiner Reaktionswege zu gestatten.

Nachdem in der ersten Phase die Grenzen des zu untersuchenden Arbeitsgebiets abgesteckt wurden und ein geeignetes theoretisches Niveau gefunden ist, kann in einer zweiten Phase nun gezielt nach Antworten auf die chemischen Fragestellungen gesucht werden. Die Arbeiten dazu lassen sich in drei Teilbereiche einteilen, die nebeneinander bearbeitet werden können:

1. Bestimmung genauer thermodynamischer Daten von Aminierungsreaktionen
2. Unterstützung der experimentellen Suche nach der katalytisch aktiven Spezies sowie möglicher Zwischenstufen
3. Mechanistische Untersuchungen an dem gewählten katalytischen Modellsystem

Parallel dazu muss der Frage nach den möglichen Unterschieden der verwendeten Modellliganden gegenüber den im Experiment verwendeten Ligandensystemen nachgegangen werden.

Dank des einheitlichen theoretischen Niveaus ist es möglich, bei der Präsentation der Ergebnisse von der Chronologie ihrer Entstehung abzuweichen. Dies soll im Rahmen dieser Arbeit dazu genutzt werden, die Ergebnisse nach chemischen Fragestellungen geordnet und aufbereitet zu präsentieren. Die für eine theoretisch-chemische Arbeit notwendigen methodischen Aspekte werden in einem separaten Kapitel behandelt.

4. Verwendete Methoden

4.1. Quantenchemische Methoden

Sofern bei der Diskussion der Ergebnisse nichts anders angegeben ist, wurden alle Ergebnisse auf dem folgenden, einheitlichen Niveau berechnet:

Geometriebestimmung

Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen wurden auf Dichtefunktionalniveau mit dem BP86-Funktional[102,104,105] durchgeführt. Als Basissatz wurde eine modifizierte Ahlrichs-SVP[62] Basis von double- ζ Qualität eingesetzt, die im folgenden als SVP' Basis bezeichnet wird.

Sofern nicht im Text ausdrücklich vermerkt, wurden alle stationären Punkte durch Berechnung der Hesse-Matrix als Minima bzw. Übergangszustände erster Ordnung charakterisiert. Die zu einem Übergangszustand gehörenden Minima wurden durch Inspektion der imaginären Mode des Übergangszustands identifiziert. Sofern die Inspektion der imaginären Mode keine eindeutigen Schlüsse zuließ, wurden die zugehörigen Minima entweder durch IRC- oder durch DRP-Berechnungen bestimmt.

Energieberechnung

Energieberechnungen wurden ausgehend auf der BP86/SVP' Geometrie mit dem BP86-Funktional unter Verwendung einer modifizierten Ahlrichs-TZVP[63] Basis von triple- ζ Qualität durchgeführt. Diese Basis wird im folgenden als TZVP' Basis bezeichnet.

CCSD(T)-Singlepointenergien[77] wurden ausgehend von den BP86/SVP' Geometrien mit dem 'TZVP' Basissatz ermittelt. Einzelne CCSD(T)-Benchmarkenergien wurden unter Verwendung der ‚Correlation Consistent Basis‘ von Dunning und Mitarbeitern[296-298] (cc-PVxZ, x=D,T) berechnet. Es kamen in diesen Fällen zwei unterschiedliche Rhodiumbasen zum Einsatz. Bei der ersten handelt es sich um die Originalkontraktion von Stoll und Preuß[68] unter Verwendung einer zusätzlichen f-Funktion (Exponent: 1.412285 [299]). Die zweite Basis baut auf der ersten auf, dekontrahiert sie jedoch im d,p und Valenz-s Bereich und verwendet zwei anstatt einer f-Funktion (Exponenten 0.66652039423 und 2.5195597961[300]).

NMR-chemische Verschiebungen

Zur Berechnung der NMR-chemischen Verschiebungen wurde auf ein von Bühl vorgeschlagenes Protokoll[301] zurückgegriffen, dass bereits erfolgreich für sehr ähnliche Systeme eingesetzt wurde[301-306]: Geometrieoptimierung erfolgte wiederum auf BP86-Niveau unter Verwendung der SVP'-Basis¹⁰. Die Berechnung der NMR-chemischen Verschiebung erfolgte mit dem B3LYP-Funktional[112,114] unter Verwendung einer [10s10p9d] Allelektronen-Basis für Rh[307] und der IGLO-BasisII[158], einer polarisierten triple- ξ -Basis, für die Ligandatome. Zur Eichung der Rhodium-chemischen Verschiebung wurde der Standard von Bühl ($^{\text{Rh}}\delta_{\text{Standard,Exp}}=0\text{ppm}$; $^{\text{Rh}}\delta_{\text{Standard,Calc}}=-878\text{ppm}$) verwendet.[301] Zur Eichung der Phosphor-chemischen Verschiebungen diene der berechnete und gemessene Gasphasenwert des Triphenylphosphans, ($^{\text{P}}\delta_{\text{Standard,Exp}}=-5.1\text{ppm}$ [308]; $^{\text{P}}\delta_{\text{Standard,Calc}}=298.7\text{ppm}$), der Kohlenstoff wurde am berechneten und gemessenen Gasphasenwert des Methans ($^{\text{C}}\delta_{\text{Standard,Exp}}=-2.3\text{ppm}$ [309]; $^{\text{C}}\delta_{\text{Standard,Calc}}=184.3\text{ppm}$) geeicht.

4.2. Basissätze

Die SVP' Basis besteht aus einem relativistischen small-core Stoll-Preuß ECP für Rh in Kombination mit einer optimierten Basis von Ahlrichs und Mitarbeitern, die die primitiven Gaußfunktionen der Originalbasis gemäß dem SVP-Schema neu kontrahiert (SVP-Basis des Programmpakets TURBOMOLE). Von dieser Basis ausgehend wurde in Analogie zur Standardbasis II[53] die p-Funktion mit dem kleinsten Exponenten abgespalten, so dass sich eine (31111/3111/41)-Kontraktion ergibt. Für die restlichen Atome wurde die unveränderte Ahlrichs-SVP Basis[62] verwendet. Bei Geometrieoptimierungen von Triphenylphosphanhaltigen Komplexen wurde zur Berechnung der Phenylgruppen im Triphenylphosphan auf die SZ.Benzene Basis des Programmpakets TURBOMOLE zurückgegriffen. Bei dieser Basis handelt es sich um eine spezielle Kontraktion der SVP-Basis von Ahlrichs und Mitarbeitern, die für den Kohlenstoff eine (511/4)-Kontraktion und für den Wasserstoff eine kontrahierte Gaußfunktion aus 4 primitiven Funktionen vorsieht. Die Kontraktionskoeffizienten wurden speziell für das Benzol-Molekül optimiert.

¹⁰ An dieser Stelle weicht das Verfahren minimal vom Originalprotokoll ab: Bühl verwendet zur Geometrieoptimierung statt der SVP'- eine double- ξ -Basis bestehend aus einem Stoll-Preuß-ECP für Rh[68] mit zugehöriger [6s5p3d]-Basis für Rh und der 6-31G* Basis für alle übrigen Atome. Diese Basis wird von Bühl 'ECP1' Basis genannt.

Die Basis wurde für alle Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der Phenylgruppen im P(Ph)_3 mit Ausnahme des Ipso-Kohlenstoffs verwendet. Als Auxiliärbasis kam die RI-Basis[116-118] des SVP-Basisatzes zum Einsatz.

Exponenten und Kontraktionskoeffizienten der SVP' Basis sind im Anhang 2 angegeben. Die 'TZVP' Basis baut auf der Ahlrichs-'TZVP' Basis[63] auf, wobei analog zur SVP' Basis die Rh p-Funktion mit dem kleinsten Exponenten als zusätzliche primitive Funktion abgespalten wurde. Exponenten und Kontraktionskoeffizienten der 'TZVP' Basis sind ebenfalls im Anhang 2 aufgeführt.

4.3. Elektronischer Zustand

Alle berechneten Strukturen wurden auf der Singulett-Hyperfläche als geschlossenschalige Verbindungen berechnet. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wurde als Indikator für mögliche stabilere Triplettzustände ständig beobachtet. Bei kritischen Fällen wurden einzelne Geometrien selektiv auch auf der Triplett-Hyperfläche optimiert. Außer bei den linearen, zweifach-koordinierten Komplexen des Typs $[\text{Rh(L)}_2]^+$ konnte in keinem Fall eine geometrieoptimierte Triplettstruktur gefunden werden, die energetisch günstiger als die zugehörige optimierte Singulettstruktur ist.

Für die berechneten vierfach-koordinierten Rh(I)-Modellverbindungen wurden keine HOMO-LUMO Aufspaltungen unter 2eV beobachtet, bei den berechneten Komplexen mit experimentell verwendeten Liganden lag die Aufspaltung etwas darunter, jedoch nicht unter 1.5eV. Die berechneten fünffach-koordinierten Komplexe zeigen HOMO-LUMO Aufspaltungen über 2.5eV. Dreifach-koordinierte Rh(I)-Verbindungen besitzen eine geringere Aufspaltung, überwiegend zwischen 1 und 2eV. Jedoch besitzt selbst der Komplex mit der kleinsten HOMO-LUMO Aufspaltung ($[\text{Rh(NH}_3)_3]^+$, $\Delta E=0.8\text{eV}$) noch einen Singulett-Grundzustand.

4.4. Lösungsmittelleffekte

Lösungsmittel können für eine Reaktion eine entscheidende Rolle spielen. Für die Rh-katalysierte anti-Markovnikov-Aminierung ist die Auswahl des Lösungsmittels ebenfalls wichtig. Allerdings scheint die Eignung eines Lösungsmittels nichts mit einem Eingriff in den Katalysezyklus zu tun zu

haben. Vielmehr muss das Solvens ausreichend polar sein, um den ionischen Katalysator zu lösen, darf aber gleichzeitig nicht zu stark koordinieren, um den Katalysator nicht zu blockieren. Halogenhaltige Lösungsmittel scheiden aus, da sie in Nebenreaktionen Halogenidionen bilden können, die den Katalysator vergiften. Als gute Lösungsmittel haben sich thf und Toluol erwiesen, deren Koordinationsmöglichkeiten sich deutlich unterscheiden. Obwohl die Wahrscheinlichkeit, dass das Lösungsmittel einen wichtigen Einfluss auf den Mechanismus oder die Energetik der Reaktion hat, als gering einzustufen ist, wurde der Lösungsmiteleinfluss auf verschiedene Aspekte der Arbeit untersucht. So wurden die relativen Energien der NMR-chemisch untersuchten Komplexe aus Kapitel 3.5 des Ergebnisteils auch mit dem Kontinuumsmodell COSMO untersucht. Bei Verwendung der Dielektrizitätskonstante $\epsilon=8.93$ des für die NMR-Untersuchungen eingesetzten Lösungsmittels Dichlormethan zeigen Rechnungen mit dem COSMO-Modell geometrisch keine Veränderungen gegenüber solvensfreien Berechnungen, während die relativen Energien qualitativ nicht mit dem Experiment in Einklang gebracht werden können. Berechnungen unter expliziter Berücksichtigung eines Solvensmoleküls zeigen bei Verwendung eines H_2O -Liganden als thf-Modell, dass solvenshaltige vierfach-koordinierte Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_x(\text{PH}_3)_{3-x}(\text{H}_2\text{O})]^+$ 10-20kcal/mol ungünstiger als analoge solvensfreien Komplexe mit vier Liganden sind. Die Annäherung eines Solvens (H_2O) an ein vierfach koordiniertes kationisches Rh(I)-Zentrum mit den Modellliganden eth, PH_3 und NH_3 ist stets repulsiv. Fünffach-koordinierte Komplexe mit H_2O als fünftem Liganden existieren nur als hochenergetische Verbindungen mit H_2O in der axialen Position.

Insgesamt konnte aus den Studien keinerlei Hinweis darauf gewonnen werden, dass Lösungsmittel einen wichtigen Einfluss auf die Energetik oder den Mechanismus der Reaktion haben. Entsprechend wurden Lösungsmiteleinflüsse bei den theoretischen Untersuchungen nicht weiter berücksichtigt.

5. Verwendete Software

Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen der Minima wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE[310,311] unter Verwendung der RI-Näherung[115-118,312] durchgeführt. Soweit nicht anders vermerkt, kam das Standardgrid ,m3' zur Berechnung der Austausch-Korrelationsanteile zum

Einsatz. Geometrieoptimierungen von Übergangszuständen, thermodynamische Korrekturen und IRC-Berechnungen wurden mit einer modifizierten Version des Programmpakets GAUSSIAN98[313,314] durchgeführt¹¹. Single-point Energieberechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE ohne Verwendung der RI-Näherung mit dem feineren Integrationsgrid ‚m4‘ erhalten. CCSD(T) Energien wurden mit dem Programm MOLPRO2000[315] berechnet. NMR-chemische Verschiebungen wurden mit den Programmen TURBOMOLE und GAUSSIAN98 ermittelt¹². DRP-Berechnungen wurden mit dem Modul FROG des Programmpakets TURBOMOLE durchgeführt. Startpunkt des DRP war der Übergangszustand, der entlang der imaginären Mode minimal in beide Richtungen ausgelenkt wurde. Als Zeitintervall wurde 40a.u. gewählt, Startgeschwindigkeit war 0a.u. Konformerensuchen von organischen Molekülen erfolgten mit dem Programm PC-SPARTAN 5.1[316].

6. Verwendete Hardware

Die Untersuchungen an quadratisch-planaren Modellkomplexen in der Frühphase der Promotion erfolgten auf einem privaten PentiumPro 200MHz PC, sowie dem arbeitskreiseigenen Dual PentiumPro 200MHz PC ‚Fittica‘. Zusätzlich standen der Parallelrechner ‚Braun‘ des HRZ Marburg, eine IBM RS6000/SP2 mit 35 Knoten und der Parallelrechner ‚Faust‘ des RZ Frankfurt, eine IBM RS6000/SP3 mit 10 Knoten, bereit. Spätere Rechnungen erfolgten überwiegend auf den arbeitskreiseigenen PC-Clustern ‚Zwerge‘, einem Cluster aus 10 PentiumII 400MHz PCs, sowie ‚Hueckel‘, einem Cluster aus 35 Dual PentiumIII 800MHz PCs. Einzelne Coupled-Cluster Berechnungen wurden auf den IBM/SP3-Knoten von ‚Braun‘, sowie der ‚HwwSX4‘, einer NEC-SX4 des HLR Stuttgart, durchgeführt.

¹¹ Das Programmpaket wurde dahingehend modifiziert, dass es das gleiche BP86-Funktional verwendet wie das TURBOMOLE Programmpaket. Die Änderungen wurden von Dr. Michael Diedenhofen implementiert. Da die modifizierte Version des GAUSSIAN-Programmpakets erst im Verlauf der Dissertation verfügbar war, wurde die Mehrzahl der in dieser Arbeit präsentierten Übergangszustände mit der unmodifizierten Version berechnet. Dass die geringen Unterschiede in der Implementierung der BP86-Funktionale keinen signifikanten Einfluss auf die berechneten Geometriedaten haben, wurde an einer Vielzahl von Übergangszuständen überprüft.

¹² Trotz der geringfügig unterschiedlichen Implementierung des B3LYP-Funktionals in den beiden Programmpaketen konnten bei der Berechnung der NMR-chemischen Verschiebungen keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Programmen festgestellt werden. Sofern im Text nicht anders erwähnt, sind im Rahmen dieser Arbeit NMR-chemischen Verschiebungen angegeben, die mit dem Programmpaket GAUSSIAN98 berechnet wurden.

V. Ergebnisse

Im Teil V werden die Ergebnisse der Arbeit vorgestellt und diskutiert. Der Teil ist nicht chronologisch, sondern nach methodisch/technischen Ergebnissen einerseits und chemischen Ergebnissen andererseits eingeteilt. In Kapitel 1 werden die in dieser Arbeit verwendeten theoretischen Methoden bezüglich ihrer Eignung und Genauigkeit evaluiert. Im folgenden Kapitel wird die Thermodynamik von Aminierungsreaktionen beleuchtet, die für die betrachtete Katalyse den Rahmen definiert. In Kapitel 3 werden verschiedene Fragestellungen behandelt, die die Komplexchemie und die spektroskopischen Eigenschaften von Rh(I)-Verbindungen betreffen. Schwerpunkt dieser Untersuchungen ist die energetische Einordnung kationischer Rh(I)-Verbindungen unterschiedlicher Koordinationszahlen, Koordinationsgeometrien und Ligandregimes. Es wird ein einfaches System vorgestellt, mit dem es möglich ist, die relativen Energien zweifach- bis vierfach-koordinierter Rh(I)-Komplexe mit unterschiedlichen Liganden quantitativ in guter Genauigkeit vorherzusagen. Außerdem werden Berechnungen vorgestellt, die Rh-NMR-chemische Verschiebungen von experimentell untersuchten Komplexen mit einer Genauigkeit vorhersagen, die für die Identifikation experimenteller Spezies bei *in situ* NMR-Untersuchungen geeignet ist. Im letzten Kapitel schließlich sind die mechanistischen Studien zur Rh-katalysierten anti-Markovnikov-Aminierung zusammengefasst.

Die einzelnen Kapitel sind nach einem einheitlichen Schema gegliedert. In einem einleitenden Abschnitt wird auf die Motivation für die folgenden Untersuchungen eingegangen und es werden die Arbeitshypothesen für die Untersuchung entwickelt. Anschließend wird ein Überblick über die Literatur gegeben, die in Zusammenhang mit dem Untersuchungsgegenstand steht. Die folgenden Abschnitte präsentieren die Ergebnisse, wobei die tabellarische Zusammenfassung von Ergebnissen den Anspruch einer umfangreichen Präsentation der Daten erhebt, während sich die Diskussion auf wesentliche Punkte beschränkt. Der letzte Abschnitt eines Kapitels schließlich fasst die Ergebnisse des Kapitels zusammen.

1. Theoretische Vorarbeiten

1.1. Motivation

In Teil I dieser Arbeit wurde ein Überblick über die Grundlagen der verwendeten theoretischen Methoden gegeben und es wurden ihre Stärken und Limitierungen knapp umrissen. Dabei wurde insbesondere bei der Verwendung von Dichtefunktionaltheorie auf die Notwendigkeit hingewiesen, die Eignung eines Funktionals für die Anwendung auf das untersuchte Problem zu überprüfen[138]. In Teil IV wurden die Problemstellungen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, entwickelt und es wurden die verwendeten theoretischen Methoden im Detail erläutert. Hier wird nun die Eignung der verwendeten Methoden für die zu untersuchenden Fragestellungen überprüft und es werden mögliche Schwächen der verwendeten Methoden kritisch evaluiert.

1.2. Verwandte Untersuchungen

Allgemeine Untersuchungen zur Methodengenauigkeit

Die Genauigkeit von Dichtefunktionalmethoden und des CCSD(T)-Verfahrens für Geometrieoptimierungen und Energieberechnungen wurde bereits vielfach systematisch untersucht. Die Ergebnisse sind in einer Reihe von Buchkapiteln[36] und Übersichtsartikeln [53,95,129,134,317-319] zusammengefasst. Der überwiegende Teil der Studien befasst sich ausschließlich mit kleinen Verbindungen des Wasserstoffs und der ersten beiden Perioden bis einschließlich Chlor, was einerseits an der computertechnisch effizienten Behandelbarkeit dieser Moleküle, andererseits aber auch an der guten Verfügbarkeit exakter experimenteller Vergleichsdaten liegt. Ein allgemeiner Überblick über die Genauigkeit von Dichtefunktionalmethoden zur Geometrie- und Energiebestimmung ist in Abschnitt 3.4.5 im Teil I zu finden. Bezogen auf das in dieser Arbeit verwendete BP86-Funktional besagen die Untersuchungen, dass sich die Qualität der berechneten Geometrien der Hauptgruppenelemente der ersten Perioden mit durchschnittlichen Fehlern von 2pm (0.02\AA) in den Bindungslängen und 0.9° bei den Bindungswinkeln qualitativ zwischen denen der HF und der MP2-Methode liegen, was für diese Verbindungsklasse als ausreichend genau erachtet werden kann. Auf die erhöhte Genauigkeit von Hybrid-

funktionalen zur Geometriebestimmung von Hauptgruppenverbindungen muss im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden, da sie die Verwendung der RI-Approximation nicht gestatten (Teil I Abschnitt 3.4.4) und sich somit für die Optimierung großer Moleküle nicht eignet. Die relative Schwäche des BP86-Funktional bei der Geometriebestimmung der organischen Verbindungen wird insbesondere dadurch aufgewogen, dass es sich zur Bestimmung von Übergangsmetallverbindungen als in der Breite besser als die MP2-Methode[36,124] und vergleichbar zum B3LYP-Funktional[72,124,129] erwiesen hat. Auch die Qualität der CCSD(T)-Methode zur Geometrieoptimierung wurde untersucht[126,127], allerdings sind diese Verfahren so aufwendig, dass sie nur für die kleinsten Verbindungen praktikabel sind.

Bezogen auf die durchschnittliche Genauigkeit zur Berechnung von (Atomisierungs)energien von *Hauptgruppenverbindungen* ordnet sich das BP86-Funktional deutlich vor der HF-Methode oder den LDA-Funktionalen und in der Regel auch deutlich vor der MP2-Methode ein[119,120,320], bleibt allerdings signifikant hinter den Hybridfunktionalen zurück. Betrachtet man die absoluten durchschnittlichen Fehler des BP86-Funktional verglichen mit dem Experiment, so liegen sie mit 6-12kcal/mol[321] deutlich schlechter als die experimentelle Genauigkeit von <1kcal/mol (Hybridfunktionale wie B3LYP erreichen durchschnittliche Fehler, die etwa halb so groß sind wie die des BP86-Funktional). Martell, Goddard und Eriksson[320] finden, dass die großen Fehler des BP86-Funktional auf eine systematische Überschätzung der Atomisierungsenergie zurückzuführen sind, die sich bei der Berechnung von Reaktionsenthalpien durch Fehlerkompensation teilweise aufheben. So findet bei Verwendung der 6-311G(d,p)-Basis näherungsweise eine Halbierung der durchschnittlichen absoluten Fehler von der Atomisierungsenergie (10.4kcal/mol) zur Reaktionsenthalpie (5.4kcal/mol) statt. Das BP86-Funktional erweist sich damit in dieser Studie dem B3LYP-Funktional bezüglich Reaktionsenthalpien als nahezu gleichwertig.

Zu ganz anderen Schlüssen kommen die Arbeiten von Curtiss, Rhagavachari, Redfern und Pople[132,134,322]. Ihre Berechnungen der *Bildungsenthalpien* von 148 Neutralverbindungen des G2/97 Testsatzes[322] zeigen katastrophale durchschnittliche absolute Fehler des BP86-Funktional von 20.2kcal/mol gegenüber 3.05kcal/mol des B3LYP-Funktional. Die Berechnung der Bildungsenthalpien dieser Studie beruhen allerdings auf der Kombination von berechneten Atomisierungsenergien der Verbindung mit experimentell bestimmten Atomisierungsenergien der Elemente aus ihrem Standardzuständen[134], was zu einer Fehleraddition, statt einer Fehlerkompensation der vom

BP86-Funktional notorisch zu groß berechneten Atomisierungsenergien führt. Betrachtet man stattdessen beispielsweise die Protonenaffinitäten, die ohne die Berechnung von Atomisierungsenergien oder dem direkten Vergleich von offenschaligen und geschlossenschaligen Verbindungen auskommen, so schrumpfen die Unterschiede in den Fehlern der B3LYP (1.48kcal) und BP86 (1.44kcal/mol) Funktionalen auf marginale 0.04kcal/mol zu Gunsten des BP86-Funktionalen zusammen. Offenbar scheint das BP86-Funktional dann große Fehler zu machen, wenn Verbindungen mit einer sehr unterschiedlichen Zahl ungepaarter Elektronen verglichen werden, wie das beispielsweise bei der Berechnung von Atomisierungsenergien der Fall ist. Ob sich dieser Nachteil signifikant auf solche Reaktionsenergien auswirkt, in denen ausschließlich geschlossenschalige Verbindungen vorkommen, darf bezweifelt werden[323]. Letztendlich kann nur der direkte Vergleich mit experimentellen oder qualitativ hochwertigen theoretischen Daten darüber Auskunft geben.

Eine Quelle hochgenauer theoretischer Daten ist die CCSD(T)-Methode, deren Genauigkeit zur Berechnung von Atomisierungsenergien[79] und Reaktionsenthalpien[135,318] kürzlich detailliert untersucht wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass Reaktionsenthalpien mit diesem Verfahren mit experimenteller Genauigkeit bestimmt werden können. Allerdings sind dazu Basissätze von mindestens cc-pVQZ-Qualität notwendig, was sich wegen des enormen Aufwands für die Routineanwendung auf Reaktionen von chemischem Interesse

Tabelle 6: Statistische Auswertung der Fehler berechneter MP2 und CCSD(T) Reaktionsenthalpien von 13 Reaktionen von Verbindungen der ersten Periode verglichen mit dem Experiment bei verschiedenen Basissätzen $x=D,T,Q,5,6$. Alle Angaben in kcal/mol.

		cc-pCVxZ ^b				
		D	T	Q	5	6
$\bar{\Delta}_{Abs}$ ^a	MP2	7.41	3.27	3.23	3.46	3.52
	CCSD(T)	8.78	2.87	0.88	0.31	0.27
$\bar{\Delta}$ ^a	MP2	5.31	0.08	-1.82	-2.51	-2.63
	CCSD(T)	7.98	2.70	0.72	0.10	-0.03
$\bar{\Delta}_{Std}$ ^a	MP2	7.45	4.67	4.37	4.34	4.36
	CCSD(T)	6.20	1.93	0.69	0.36	0.33

^a $\bar{\Delta}_{Abs}$: durchschn. abs. Fehler, $\bar{\Delta}$: durchschn. Fehler, $\bar{\Delta}_{Std}$: Standardabweichung
^b Daten aus [135]

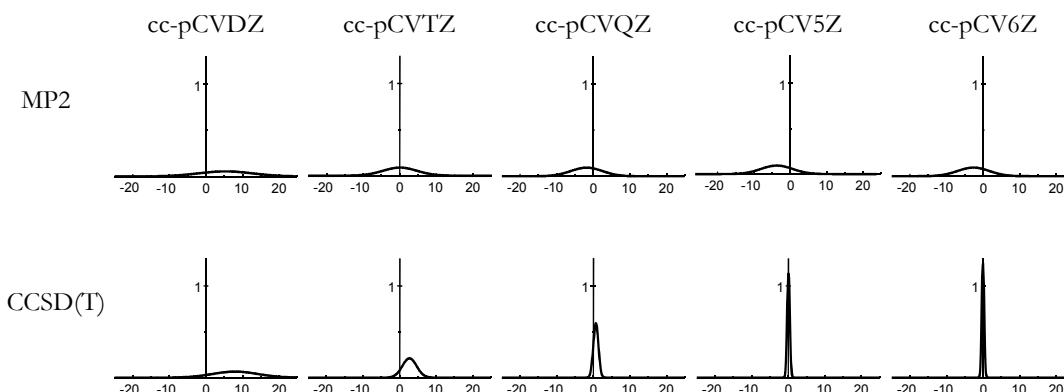


Abbildung 5: Auftragung der . Daten aus Tabelle 6 als statistische Normalverteilung der Fehler von MP2 und CCSD(T) Reaktionsenthalpien von 13 Reaktionen von Verbindungen der ersten Periode verglichen mit dem Experiment bei verschiedenen Basissätzen.

verbietet. Die durchschnittlichen Fehler, sowie die Standardabweichung und die absoluten durchschnittlichen Fehler einer Auswahl von 13 Reaktionsenthalpien von closed-shell Molekülen der ersten langen Periode sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Diese Daten sind in Form der Normalverteilung der Fehler in Abbildung 5 aufgetragen. Die experimentellen Vergleichswerte wurden sorgfältigst um die Nullpunktsschwingung, Schwingungsanharmonizitäten und Beiträgen durch relativistische Effekte korrigiert. Man erkennt, dass eine Basissatzvergrößerung jenseits der cc-pVTZ bei der MP2-Methode keine Verbesserung – sondern im Gegenteil eher eine Verschlechterung – der Ergebnisse mit sich bringt. Die Bestimmung der Korrelationsenergie beim MP2-Verfahren ist intrinsisch so ungenau, dass bereits bei Basissätzen ab triple- ζ keine Verringerung der Streuung $\bar{\Delta}_{Std}$ mehr eintritt, sondern lediglich der ‚systematische Fehler‘ $\bar{\Delta}$ wandert. Bei Verwendung der cc-pCVTZ-Basis streuen die Fehler der MP2-Methode gleichmäßig in positive und in negative Richtung, so dass die Methode trotz großer Streuung im statistischen Mittel sehr genau wird ($\bar{\Delta}=0.08\text{kcal/mol}$, Tabelle 6). Die CCSD(T)-Methode hingegen erreicht erst ab der cc-pVTZ Basis einen signifikanten Genauigkeitsvorsprung. Die Abbildung zeigt auch, dass die CCSD(T)-Methode bei Reaktionsenthalpien organischer Reaktionen unter Verwendung einer Double- ζ Basis keine Vorteile gegenüber MP2 bietet.

Eine Alternative zur computertechnisch meist zu aufwendigen cc-pVQZ Basis bildet die Verwendung eines Extrapolationsschemas, mit der man die Korrelationsenergie aus zwei benachbarten Basissätzen aus Dunning's Basissatzfamilie auf die unendliche Basis extrapolieren kann[135]. Bereits die Extrapolation aus zwei Singlepointenergien mit dem cc-pVDZ und dem cc-pVTZ Basissatz

liefert Genauigkeiten, die in der Nähe der experimentellen Messgenauigkeit liegen. Bezogen auf die Anwendung im Rahmen dieser Arbeit ist bereits die Verwendung der für die Extrapolation notwendigen cc-pVTZ Basis zu aufwendig, so dass man sich als einheitliches Niveau auf die etwas kleinere Ahlrichs-TZVP Basis beschränken muss. Da die Ahlrichs Basen nicht dem Erweiterungsschema der correlation-consistent Basissätze von Dunning[319] entsprechen, kann das Extrapolationsschema leider nicht angewendet werden. Die Genauigkeit der cc-pVTZ Basis mit durchschnittlichen Fehlern von 2.7[135] bzw. 2.1kcal/mol[318] und einer Standardabweichung von 1.9 bzw. 2.3kcal/mol kann dennoch für diese Arbeit als Anhaltspunkt gelten.

Zur Qualität von CCSD(T)-Berechnungen an Übergangsmetallverbindungen gibt es im Gegensatz zu den Hauptgruppenverbindungen keine systematischen Studien. Eine große Anzahl von berechneten Bindungsdissoziationsenergien aus unserem Arbeitskreis wurde kürzlich zusammengestellt[83], allerdings existieren zu der Mehrzahl der Rechnungen keine experimentellen Vergleichsdaten. Es existieren aber einige Arbeiten, die zu einzelnen Verbindungsklassen berechnete CCSD(T)-Werte experimentellen Daten gegenüberstellen. Aus diesen Arbeiten wurden die Daten extrahiert, die statistisch aufbereitet in Tabelle 7 gezeigt sind. Beim Vergleich der Daten aus Tabelle 7 mit denen aus Tabelle 6 fällt auf, dass sich die Fehler der Hauptgruppenreaktionsenthalpien und der Übergangsmetalldissoziationsenergien mit zwei Ausnahmen sehr ähnlich sind. Die Ausnahmen sind die TM-CH₂⁺-Molekülklasse, deren elektronische Strukturen einen signifikanten Mehrdeterminantencharakter aufweisen[324], und die TM-O⁺ Molekülklasse, die ebenfalls eine sehr komplexe elektronische Struktur besitzt. Besonders die Dissoziationsenergien von Donor-Akzeptorbindungen (Eintrag 1-3 und 10) zeigen Fehler, die nur halb so groß sind wie die der organischen Reaktionsenthalpien und somit bereits bei Verwendung einer einfach polarisierten Double- ζ -Basis die experimentelle Genauigkeit erreichen! Dieses hohe Maß an Genauigkeit ist angesichts der Fehler der organischen Reaktionen überraschend. Betrachtet man die Unterschiede der durchschnittlichen absoluten Fehler $\overline{\Delta A}_{Abs}$ und der durchschnittlichen Fehler $\overline{\Delta}$ der einzelnen Reihen, so fällt auf, dass in den Fällen, in denen Bindungen heterolytisch gebrochen werden (Zeilen 4-8), beide Fehler gleich groß sind, aber ein unterschiedliches Vorzeichen tragen. Da sich bei der Berechnung von $\overline{\Delta}$ Fehler mit unterschiedlichem Vorzeichen aufheben, während sie sich bei der Berechnung von $\overline{\Delta A}_{Abs}$ addieren, bedeutet die Gleichheit der beiden Zahlen, dass fast alle Reaktionen über die in der Statistik gemittelt wurde,

Tabelle 7: Statistische Auswertung der Fehler berechneter CCSD(T) Bindungsdissoziationsenergien (D_0) bezogen auf experimentell ermittelte Werte. Alle Angaben sind in kcal/mol.

Verbindungsklasse	Anzahl ^a	Basis ^a	$\bar{\Delta}_{AbsExp}$ ^a	$\bar{\Delta}A_{Abs}$ ^a	$\bar{\Delta}$ ^a	$\bar{\Delta}_{Std}$ ^a
(CO) _x TM ^{q+} -CO ^e	15	DZP	2.3	4.6	3.4	6.4
(CO) ₅ W-L ^e	7	DZP	4.3	3.1	0.7	4.2
CuCH ₃ , TM(CH ₃) ₂ ; TM=Zn-Hg ^e	4	DZP	--	2.0	-0.4	2.7
TM-CH ₃ ⁺ (TM: 1 st row) ^b	9	DZP ^b	3	6.2 ^b	-5.7 ^b	5.7 ^b
TM-CH ₃ ⁺ (TM: 1 st row) ^c	7	DZP+F	1.3	6.2	-6.2	2.2
TM-CH ₂ ⁺ (TM: 1 st row) ^c	8	DZP+F	--	17.8	-17.8	4.9
TM-CH ₂ ⁺ (TM: 1 st row) ^d	9	T'ZVPP	3.7	9.6	-9.6	3.7
TM-O ⁺ (TM: 1 st row) ^f	9	T'ZVPP	--	8.0	-7.9	7.4
TM-OH ⁺ (TM: 1 st row) ^g	5	T'ZVPP	4.8	4.3	-3.7	4.0
OTM-CO ⁺ , TM-CO ₂ ⁺ (TM: 1 st row) ^f	5	T'ZVPP	--	2.4	2.1	3.1

^a Anzahl: Anzahl der berechneten Dissoziationsenergien; Basis: Qualität der verwendeten Basis; $\bar{\Delta}_{AbsExp}$: durchschnittlicher absoluter Fehler des Experiments; $\bar{\Delta}A_{Abs}$: durchschnittlicher absoluter Fehler, $\bar{\Delta}$: durchschnittlicher Fehler, $\bar{\Delta}_{Std}$: Standardabweichung der CCSD(T) Dissoziationsenergie

^b QCISD(T); Daten aus [325]; ^c Daten aus [324]; ^d Daten aus [326,327];

^e Frenking et. al, verschiedene Arbeiten; Daten [83] entnommen

^f Daten aus [136]; ^g Daten aus [137]

einen systematischen Fehler mit gleichem Vorzeichen tragen. Das negative Vorzeichen des durchschnittlichen Fehlers bedeutet, dass alle Bindungsdissoziationsenergien systematisch zu klein berechnet werden. Bezogen auf die Reaktion bedeutet dies, dass der Komplex stets schlechter beschrieben wird als die Fragmente. Das ist auf die durch den zu kleinen Basissatz hervorgerufenen Fehler bei der Berechnung der Korrelationsenergie zurückzuführen, der wegen der größeren Anzahl der Elektronenpaare im Komplex verglichen mit den Fragmenten bei ersterem größer ist. Die Differenz ist besonders groß, wenn bei der Dissoziation Elektronenpaare aufgebrochen werden, im Komplex also mehr Elektronenpaare zu korrelieren sind als in der Summe der Frag-

mente. Da Skalierungsverfahren wie das PCI-80 Schema[328] eine Korrektur der systematisch zu klein berechneten Korrelationsenergie anstreben, sollten sie gerade bei Reaktionen, die Elektronenpaare aufbrechen, besonders gute Resultate zeigen. Für Reaktionen, die lediglich Elektronenpaare verschieben oder Liganden homolytisch dissoziieren, sollten die Erfolge von Skalierungsverfahren hingegen geringer sein. Dies kann auch beobachtet werden. Betrachtet man die beiden Datenreihen für die TM-Carbenserie, TM-CH_2^+ , so findet bei der Verbesserung der Basis von double- ζ auf triple- ζ näherungsweise eine Halbierung der Fehler statt. Die Verringerung ist verglichen mit den Fehlerreduktionen bei den Reaktionsenthalpien der Hauptgruppenverbindungen aus Tabelle 6 zwar deutlich geringer, dokumentiert aber die Robustheit der CCSD(T)-Methode in den Fällen, in denen die Beschreibung der Wellenfunktion mit einer Determinante nur noch eingeschränkt möglich ist.

Spezielle Untersuchungen zu den betrachteten Systemen

Untersuchungen, die die Genauigkeit von Methoden angewandt auf Rhodiumkomplexe mit Wasserstoff, Amin, Olefin und Phosphanliganden in niedrigen Oxidationsstufen untersuchen sind nicht bekannt. Untersuchungen des kompletten Mechanismus der CO-Hydrierung mit HRh(CO)_4 [72] zeigen sowohl geometrisch als auch energetisch sehr ähnliche Ergebnisse für die Dichtefunktionale B3LYP und BP86, die sich zum Teil deutlich von den MP2-Ergebnissen unterschieden. Mit einer Double- ζ -Basis berechnete CCSD(T)-Energien lagen in der Regel zwischen den MP2 und den DFT-Werten. Zur Berechnung relativer CCSD(T)-Energien war die Wahl der Methode zur Geometrieoptimierung nicht entscheidend, obwohl sich die MP2-Geometrien einerseits und die DFT-Geometrien andererseits signifikant unterschieden.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Hu und Boyd[329], die in einer kürzlich erschienenen Studie die Aktivierungsbarriere der CO-Dissoziationsenergie aus $[\text{Cl}_2\text{Rh(CO)}_2]^-$ mit der MP2, CCSD(T) und B3LYP-Methode untersuchten. Sie finden eine bessere Übereinstimmung von CCSD(T) und B3LYP-Werten, während die MP2-Werte deutlicher abweichen.

Yates und Mitarbeiter untersuchten den Ligandenaustausch von CO gegen PH_3 an sonst unkoordiniertem Pd(0) mit verschiedenen Basissätzen, Pseudopotentialen und Methoden (MP2, CCSD(T), lokale und nichtlokale Dichtefunktionale). Sie fanden ähnliche Geometrien für MP2 und nichtlokales DFT. Die Ligandenaustauschenergien unterschieden sich jedoch signifikant. Auch konnte eine starke Basissatzabhängigkeit der CCSD(T)-Werte festgestellt werden.

1.3. Qualität von Geometriedaten

In diesem Abschnitt werden die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Geometriedaten mit experimentellen Geometrieparametern aus Kristallstrukturanalysen verglichen. Alle berechneten Daten sind mit dem BP86-Funktional unter Verwendung einer Double- ξ Basis erhalten worden. Details zu den Berechnungen finden sich in Teil IV, Kapitel 4. Zu den meisten berechneten Molekülen existieren keine experimentellen Strukturen. Es sind aber Kristallstrukturdaten zu fünf berechneten quadratisch-planaren Rh(I)-Verbindungen mit großen Liganden bekannt. Im einzelnen handelt es sich um Verbindungen des $[\text{codRh}]^+$ -Fragments, an dem ein weiteres cod oder jeweils zwei NH_3 , Morpholin oder PPh_3 Liganden koordiniert sind; zusätzlich existiert eine Struktur von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$. Die Ergebnisse werden nach Verbindungen getrennt in einzelnen Abschnitten diskutiert und anschließend in einer kurzen Zusammenfassung resümiert.

$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$

Der $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplex bildet den experimentell mit Abstand am besten untersuchten Komplex dieser Arbeit. Colquhoun, Stoddard, Doughty, Williams und andere interessierten sich Mitte der 80er Jahre für ‚second sphere‘ Koordinationsverbindungen von Kronenethern mit diesem Komplex in Lösung und im Kristall. In einer Serie von Arbeiten[330-332] untersuchten sie die Koordination mit verschiedenen Kronenethern. Sie verläuft ausschließlich über H-Brückenbildung zwischen den Wasserstoff-Atomen des koordinierten Amins und den Sauerstoff-Atomen des Kronenethers, wobei in der Regel nur die Wasserstoffatome eines Amin schwache Bindungen eingehen. Die Abstände zwischen dem Amin-N und dem Ether-O liegen in fast allen Fällen über 3Å, was auf äußerst schwache Wechselwirkungen schließen lässt. Der Einfluß der H-Brücken auf die Koordinationsgeometrie um das Rh-Zentrum kann damit als vernachlässigbar eingestuft werden; die Kronenether bilden folglich bezüglich der Koordination am Rh-Zentrum lediglich leicht unterschiedliche Umgebungen, vergleichbar mit denen nicht-koordinierender Gegenionen, Solvatmoleküle etc wie sie bei jeder Kristallstruktur anfallen. Es sind insgesamt 9 Kristallstrukturen von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ vorhanden, von denen 2 Strukturen lediglich Verfeinerungen bereits vorhandener Daten sind. Die aus den 7 verbleibenden Kristallstrukturen ableitbare erfreulich große Anzahl experimenteller Geometrieparameter erlaubt es nun, jeweils eine Statistik über die ‚identischen‘ Geometrieparameter (Rh-C, Rh-N Abstände und C-Rh-C, N-Rh-N

Winkel) anzufertigen, die eine Aussage über die Streuung der experimentellen Werte macht. Auf diese Weise kann man nun Erfahrungswerte über den summierten Einfluss der chemischen Umgebung und der Fehler bei der Strukturbestimmung auf die hier untersuchten experimentellen Daten sammeln.

Die berechnete Struktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ ist in Abbildung 6 gezeigt. Nach dieser Rechnung besitzt das Molekül eine C_2 -symmetrische Struktur, was eine Äquivalenz der beiden N-Atome sowie eine paarweise Äquivalenz der beiden an das Rh-Zentrum koordinierten C-Atome der Doppelbindung (C2,C3 mit C6,C7) beinhaltet. In Tabelle 8 sind die berechneten Geometriedaten den experimentellen Daten der 7 Kristallstrukturen gegenübergestellt. Man erkennt in der Rechnung eine leicht unsymmetrische Bindung des Olefins an das Rh-Zentrum (Rh-C2: 2.136 vs. Rh-C3: 2.157), die sich in einigen experimentellen Strukturen (E1, E7) auch findet, während die meisten experimentellen Strukturen deutlich symmetrischere Bindungen zeigen. Eine Ausnahme bildet die Struktur E3, die eher einer lokalen C_s -Symmetrie als einer C_2 -Symmetrie entspricht. Insgesamt sind die Unterschiede der experimentellen Rh-C Bindungen innerhalb eines Moleküls nicht größer als die zwischen verschiedenen Experimenten, so dass eine gemeinsame statistische Behandlung aller experimenteller Daten gerechtfertigt scheint. Analoges gilt für die Rh-N Bindungen.

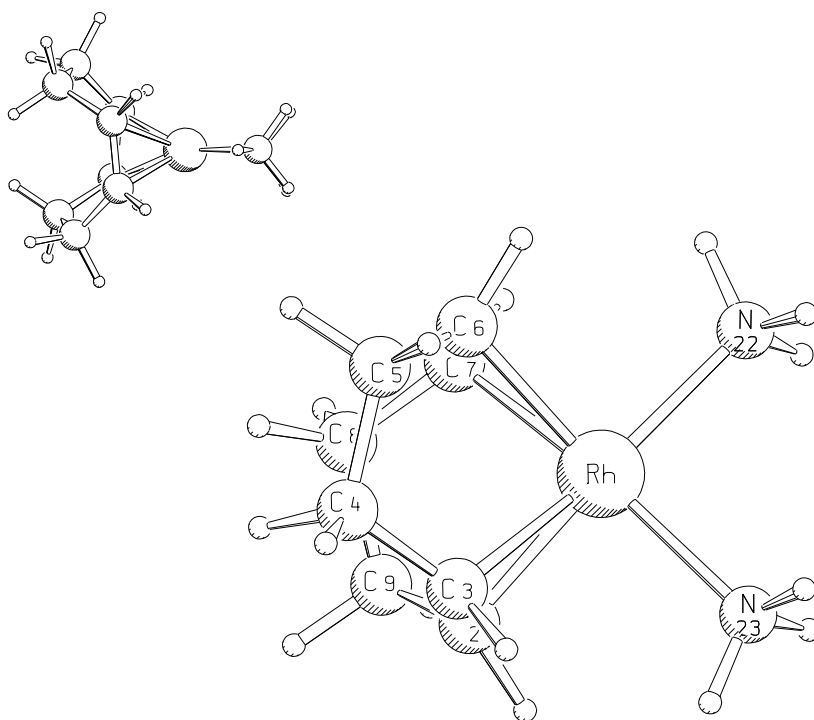


Abbildung 6: Berechnete Struktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$.

Die aus den experimentellen Daten gewonnenen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 9 gezeigt. Man erkennt, dass die berechneten Metall-Ligandabstände stets deutlich länger sind als die jeweiligen experimentellen Mittelwerte. Dies ist eine gängige Beobachtung beim Vergleich von Kristallstrukturdaten mit experimentellen Gasphasenwerten[333]. Die Differenzen werden Packungseffekten im Kristall zugeschrieben. Berücksichtigt man dies, so ist die Übereinstimmung des gemittelten berechneten Rh-C Abstands mit dem Mittelwert der Experimente überaus gut, liegt sie doch im Bereich der experimentellen Standardabweichung. Die berechnete Rh-N Bindung ist allerdings auch unter Berücksichtigung der Bindungsverkürzung im Kristall etwas zu lang; der Fehler liegt gerade noch im Rahmen der Genauigkeit von 5pm, die man den Dichtefunktionalmethoden bei der Berechnung von Übergangsmetall-Ligandbindungen im allgemeinen zuschreibt. Auch der N-Rh-N Bindungswinkel zeigt nur eine mäßige Übereinstimmung mit dem Experiment; allerdings ist auch die experimentelle Standardabweichung

Tabelle 8: Vergleich von berechneten und experimentellen Geometriedaten von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$. Alle Bindungslängen in Å, alle Bindungswinkel in °.

	BP86/ SVP'	E1 ^a	E2 ^a	E3 ^a	E4 ^a	E5 ^a	E6 ^a	E7 ^a
Rh-N	2.183	2.121	2.132	2.069	2.108	2.109	2.124	2.135
		2.120	2.111	2.070	2.115	2.157	2.127	2.116
Rh-C2	2.136	2.116	2.101	2.128	2.125	2.069	2.115	2.127
		2.119	2.103	2.110	2.120	2.076	2.120	2.115
Rh-C3	2.157	2.139	2.109	2.039	2.128	2.115	2.122	2.112
		2.135	2.131	2.113	2.121	2.125	2.131	2.115
N-Rh-N	90.6	86.7	85.8	84.5	85.8	90.8	88.3	87.5
C2-Rh-C7	81.8	81.4	83.1	82.0	81.8	81.6	82.1	82.5
		82.0	81.7	82.8	82.2	82.5	82.5	82.0

^aE1: Diammine-(η^4 -cyclo-octadiene)-rhodium(I) dibenzo-30-crown-10 hexafluorophosphate

E2: Diammine-(η^4 -cyclo-octadiene)-rhodium(I) dibenzo-24-crown-8 hexafluorophosphate

E3: 12,13,14:24,1,2-Dibenzo-4,7,10,16,19,22,25,28,31,34-decaoxabicyclo(11.11.10)tetratriacontane (η^4 -cyclo-octadiene)-diammine-rhodium hexafluorophosphate clathrate dichloromethane solvate

E4: 12,13,14:24,1,2:29,30-Tribenzo-4,7,10,16,19,22,25,28,31,34-decaoxabicyclo(11.11.10)tetratriacontane (η^4 -cyclo-octadiene)-diammine-rhodium hexafluorophosphate clathrate dichloromethane solvate

E5: Diammine-(η^4 -cyclo-octadiene)-rhodium alpha-cyclodextrin hexafluorophosphate hexahydrate

E6: Diammine-(η^4 -cyclo-octadiene)-rhodium(I) hexafluorophosphate dibenzo-21-crown-7

E7: bis(Diammine-(η^4 -cyclo-octadiene)-rhodium(I)) bis(hexafluorophosphate) dibenzo-36-crown-12

in diesem Fall ungewöhnlich hoch. Der Bisswinkel des cod-Liganden (C2-Rh-C7) hingegen wird sehr genau berechnet.

Ein Blick auf die experimentellen Standardabweichungen der Geometrieparameter zeigt, dass die Abweichungen bei den Metall-Ligandabständen mit ca. 2pm praktisch gleich groß sind, während die Abweichungen bei den Bindungswinkeln mit 0.5 bzw. 1.9° eine erstaunlich große Streuung aufweisen. Die experimentelle Streuung aus Mess- und Kristalleffekten kann bezüglich der Bindungslänge mit ca. 2pm angegeben werden, bezüglich des Bindungswinkels scheint 1-1.5° hingegen nur eine grobe Näherung zu sein.

Tabelle 9: Experimenteller Mittelwert $\bar{\Delta}$ und Standardabweichung $\bar{\Delta}_{Std}$ einiger Geometrieparameter von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ verglichen mit berechneten Daten.

	Rechnung	Experiment	
	BP86/ SVP'	$\bar{\Delta}$	$\bar{\Delta}_{Std}$
Rh-N	2.183	2.115	0.022
Rh-C	2.146 ± 0.01	2.113	0.020
N-Rh-N	90.6	87.1	1.9
C2-Rh-C7	81.8	82.2	0.5

$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$

Eng verwandt mit der im letzten Abschnitt diskutierten Struktur ist die Struktur des Komplexes des Fragments $[\text{Rh}(\text{cod})]^+$ mit dem sekundären Amin Mor-

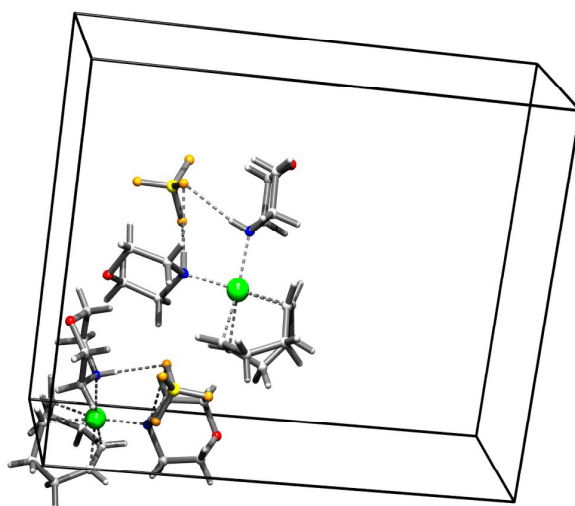


Abbildung 7: Kristallstruktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2][\text{BF}_4]$. Lediglich zwei der vier symmetrieäquivalenten Formeleinheiten sind gezeigt.

pholin. Für dessen Struktur sind sowohl Rechnungen als auch Kristallstrukturdaten[261] vorhanden. Im Kristall sind die beiden Morpholinliganden so angeordnet, dass die Wasserstoffatome des sekundären Amins aufeinander zeigen. Berechnungen besagen hingegen, dass dies das energiereichste Isomer der drei möglichen Orientierungen der Morpholinliganden am Rh-Zentrum ist (die energieniedrigste Spezies ist die, bei der beide Wasserstoffe in Richtung des cod-Liganden weisen). Auch von den berechneten Rh-NMR-chemischen Verschiebungen der drei Isomere stimmt nur die zum energieniedrigsten Isomer gehörende mit den experimentell gemessenen NMR-chemischen Verschiebung in Lösung überein, was Vertrauen in die berechneten relativen Energien gibt. Die Lösung für diesen scheinbaren Widerspruch offenbart sich bei einem näheren Blick auf die Anordnung von Kationen und Anionen im Kristall. Wegen der vergleichsweise hohen Symmetrie der $P2_12_12_1$ -Raumgruppe befinden sich 4 symmetrieäquivalente Formeleinheiten des Moleküls in der Elementarzelle. Lässt man sich statt der in der Datenbank abgelegten unabhängigen Moleküleinheit die komplett gefüllte Elementarzelle anzeigen, so findet man eine H-Brücken Wechselwirkung zwischen den Aminprotonen und dem BF_4 -Gegenion (Abbildung 7); die Orientierung der Aminliganden im Kristall ist also auf einen Kristalleffekt zurückzuführen.

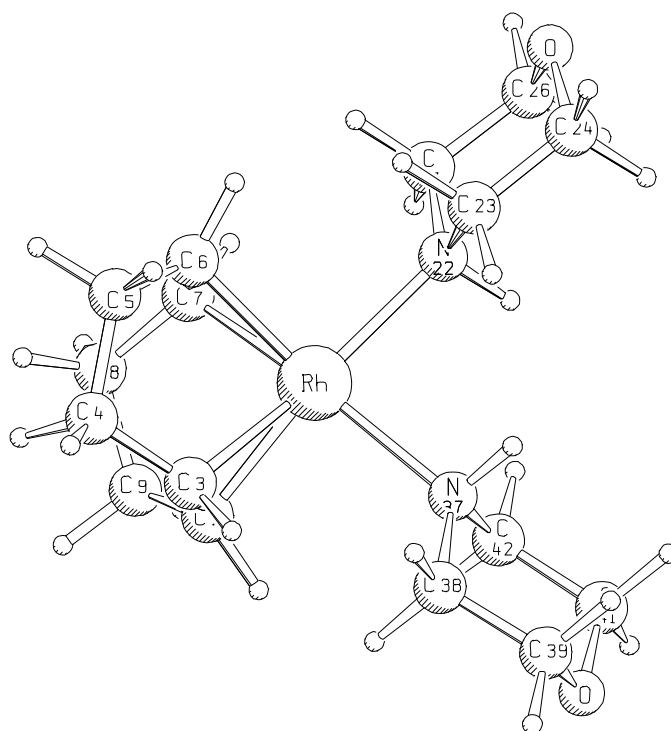


Abbildung 8: Berechnete Struktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$.

Optimiert man die Geometrie von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$ ausgehend von den Kristallstrukturdaten unter Vernachlässigung des Gegenions, so erhält man die in Abbildung 8 gezeigte Struktur. Sie besitzt analog zu der zuvor diskutierten Struktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ eine c_2 -Achse, welche die beiden Amine ebenso wie die beiden koordinierenden Olefinbindungen äquivalent werden lässt. Ein Vergleich einiger Geometrieparameter von Rechnung und Kristalldaten ist in Tabelle 10 gezeigt. Man erkennt

Tabelle 10: Vergleich berechneter Geometrieparameter von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$ mit experimentellen Daten aus [261].

	Rechnung	Exp.
Rh-N	2.228	2.189 2.173
Rh-C3/7	2.161	2.142 2.158
Rh-C2/6	2.143	2.131 2.135
N-Rh-N	84.8	85.3
C2-Rh-C7	81.1	80.7 81.6

auch hier vollkommen analog zur vorangegangenen Struktur, dass die Olefine unsymmetrisch gebunden sind, was von der Kristallstruktur bestätigt wird. Die berechneten Bindungslängen zwischen Theorie und Experiment mit rund 1pm bei der Rh-C und rund 4pm bei der Rh-N Bindung deutlich kleiner als beim $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$. Auch die theoretischen und experimentellen Bindungslängen stimmen mit Unterschieden von $<1^\circ$ sehr gut überein. Vergleicht man die experimentellen Rh-Ligandabstände von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ und $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$, so verlängern sich beim Übergang von Ammoniakliganden zum sekundären Amin sämtliche Metall-Ligandbindungen, was auf dem theoretischen Niveau gut reproduziert wird.

$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$

Tauscht man die beiden Aminliganden gegen einen cod-Liganden aus, so gelangt man zur Stammverbindung der Verbindungsklasse, dem $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$. Auch zu dieser Verbindung existiert eine Kristallstrukturanalyse[334]. Das Kation wird darin als näherungsweise C_i -symmetrisch beschrieben; legt man die Anforderungen zur Übereinstimmung von Bindungslängen etwas großzügiger aus, so kann man es auch als C_{2h} -symmetrisch bezeichnen. Optimiert man das Molekül unter Symmetriezwang in C_i -Symmetrie, so erhält man in der Tat eine Struktur, die C_{2h} -Symmetrie besitzt. Das Rh-NMR-Spektrum dieser Struktur stimmt auch sehr gut mit dem in Lösung gemessenen Spektrum überein, allerdings ist es auf dem verwendeten theoretischen Niveau nicht das glo-

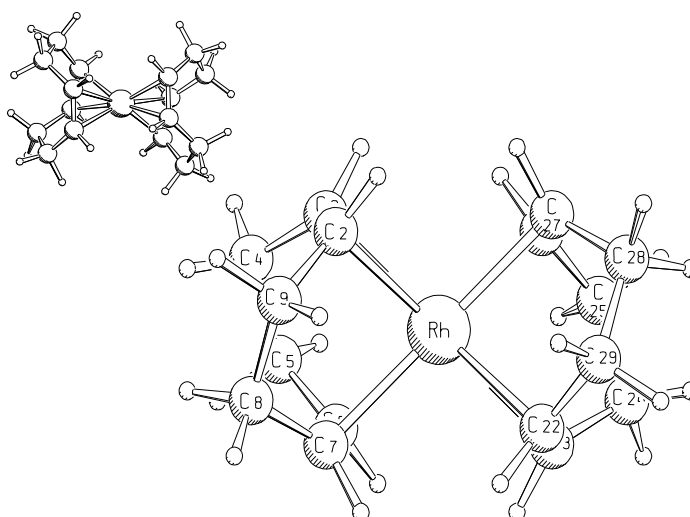


Abbildung 9: Berechnete Struktur von $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$.

bale Minimum. Optimiert man die Struktur ohne Symmetriezwang, so gelangt man zu einer Struktur, die D_2 -Symmetrie aufweist und energetisch rund 2kcal/mol günstiger ist als das C_{2h} -symmetrische Isomer. Da die beiden berechneten Strukturen optisch kaum zu unterscheiden sind, ist nur die D_2 -symmetrische Struktur in Abbildung 9 gezeigt. In Tabelle 11 sind ausgewählte Geometrieparameter beider Strukturen den experimentellen Werten gegenübergestellt. Man erkennt auch bei dieser Struktur eine unsymmetrische Bindung des Olefins, die in beiden Rechnungen gut reproduziert wird; allerdings ist das Ausmaß bei den Berechnungen mit ca. 2 bzw. 3pm deutlich kleiner als

Tabelle 11: Vergleich berechneter Geometrieparameter von $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$ mit experimentellen Daten aus [334].

	Rechnung		Exp.
	D_2	C_{2h}	
Rh-C2	2.244	2.292	2.198(10)
Rh-C3	2.275	2.273	2.251(13)
Rh-C6	2.244	2.292	2.210(11)
Rh-C7	2.275	2.273	2.254(14)
C2-Rh-C7	80.4	79.2	77.9 78.8

im Experiment (ca. 5pm). Insgesamt werden die Bindungslängen mit durchschnittlichen Abweichungen von rund 2 bis 4pm in der D_2 -symmetrischen Struktur gegenüber 4-7pm in der C_{2h} -symmetrischen Struktur beschrieben, was im besten Fall etwa der doppelten abgeschätzten Fehlertoleranz des Experiments entspricht. Bei der Betrachtung der Bindungswinkel zeigt die C_{2h} -symmetrische Struktur eine etwas bessere Übereinstimmung. Beide Strukturen reproduzieren die beobachtete deutliche Bindungsverlängerung des Rh-C Abstands beim Wechsel vom $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NR}_3)_2]^+$ zum $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$ recht gut. Zum Experiment ist anzumerken, dass die angegebenen Ungenauigkeiten der Strukturaufklärung in diesem Fall recht hoch sind (sie sind bei anderen als den hier betrachteten Parametern sogar um den Faktor 2-4 größer als die angegebenen Fehler).

$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$

Gibt man PPh_3 zu einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$, so erhält man einen Komplex, der als Kation $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$ enthält. Der Komplex wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls berechnet und ist in Abbildung 10 dargestellt. Eine experimentelle Kristallstruktur ist nicht bekannt; es existiert aber die

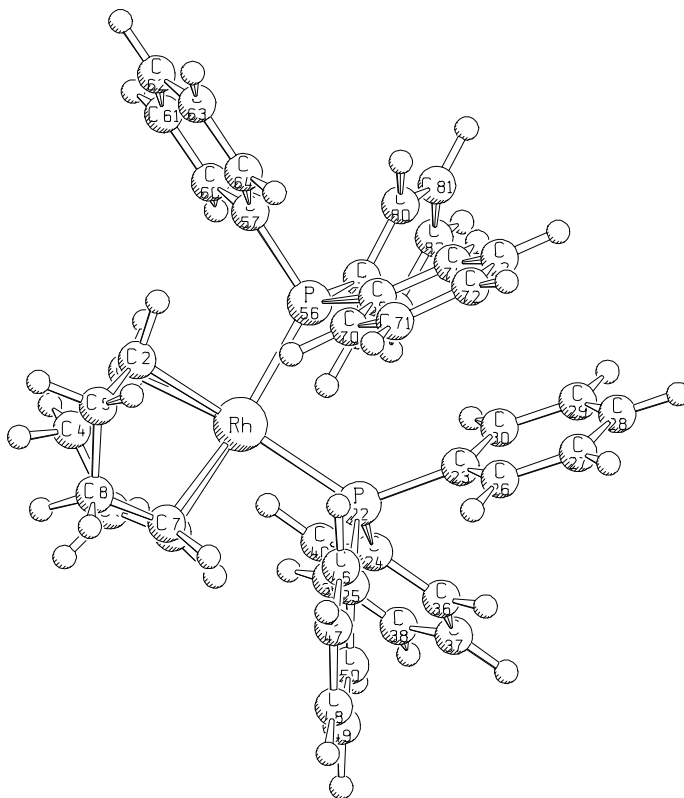


Abbildung 10: Berechnete Struktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$.

Struktur einer verwandten Verbindung[335], bei der ein Phenylring jedes PPh_3 durch einen Thiophenring ersetzt wurde, welcher über die 1-Position an den Phosphor gebunden ist. Da der Schwefel des Thiophenrings wie in Abbildung 11 gezeigt keine Bindungen ausbildet, ist der in Tabelle 12 zusammengestellte Geometrievergleich der berechneten mit der verwandten experimentellen Struktur gerechtfertigt. Man erkennt einen deutlich unsymmetrisch gebundenen cod-Liganden, dessen Rh-C Abstände sich experimentell um bis zu 9 pm unterscheiden. Die theoretisch berechnete maximale Differenz ist mit 3 pm deutlich kleiner, allerdings sind die theoretischen und experimentellen durchschnittlichen Rh-C Bindungslängen mit 2.26 Å bzw. 2.25 Å praktisch identisch. Auch die beiden Phosphanliganden sind unsymmetrisch gebunden (Theorie: 2.389/2.445 Å; Experiment 2.318/2.377 Å). Die Abstände sind, wie in allen anderen Fällen auch, um rund 7 pm zu lang berechnet, dafür werden die relativen Abstände der beiden unsymmetrisch gebundenen Phosphane ebenso gut wiedergegeben wie die in Tabelle 12 betrachteten Bindungswinkel.

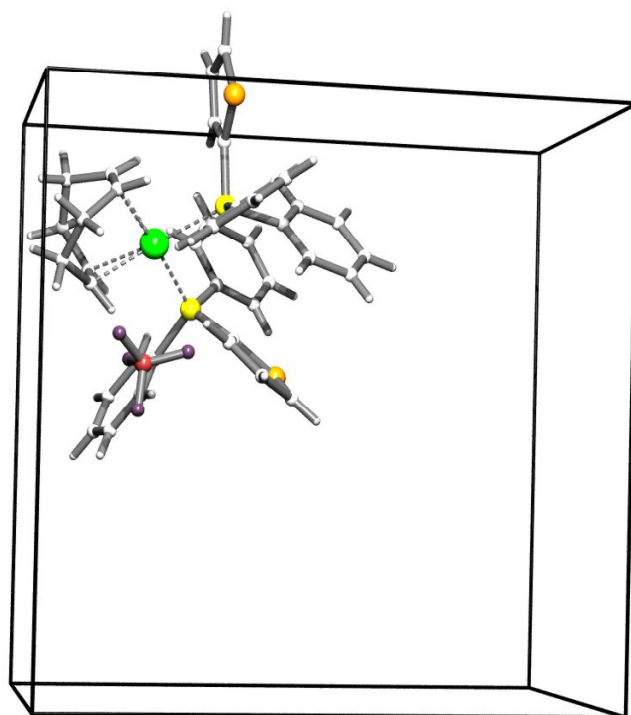


Abbildung 11: Kristallstruktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_2\text{R})_2]\text{BF}_4$, $\text{R}=1$ -thiophenyl. Lediglich eine der beiden symmetrieäquivalenten Formeleinheiten ist gezeigt.

Tabelle 12: Vergleich berechneter Geometrieparameter von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$ mit strukturell verwandten experimentellen Daten aus [335].

	Rechnung	Exp.
Rh-P22	2.445	2.377
Rh-P56	2.389	2.318
Rh-C2	2.218	2.238
Rh-C3	2.215	2.267
Rh-C6	2.245	2.222
Rh-C7	2.227	2.173
C2-Rh-C7	78.3	79.2
C3-Rh-C6	79.8	78.5
P-Rh-P	94.0	92.9

$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$

Bei seiner ersten röntgenographischen Charakterisierung im Jahr 1977[336] bildete das $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$ Kation das einzige bekannte formal dreifach-koordinierte d^8 -System. Die publizierten Geometrieparameter sind noch so ungenau, dass der in Tabelle 13 gezeigte Vergleich der experimentellen Strukturparameter mit der in Abbildung 12 gezeigten berechneten Struktur an Hand einer später publizierten Kristallstrukturanalyse[337] erfolgen soll. Die Unterkoordination des Rh-Zentrums wird ausschließlich durch den sterischen Anspruch der PPh_3 -Liganden verursacht, die eine Koordination eines vierten Liganden dieser Größe in der Ebene verhindert. Berechnet man die Struktur eines $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4]^+$ Kations, so findet eine starke Verzerrung der quadratisch-planaren Struktur hin zu einem Tetraeder (Winkel *trans*-P-Rh-P: 152°) statt, die bei Verwendung eines kleineren Liganden (z.B. PH_3) nicht auftritt. Das berechnete $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4]^+$ Kation ist instabil gegen Dissoziation eines PPh_3 -Liganden ($\Delta E_{\text{Diss}} = -10.3 \text{ kcal/mol}$ vgl. mit $\Delta E_{\text{Diss}}([\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+) = 40.7 \text{ kcal/mol}$). Obwohl die Koordination eines weiteren PPh_3 nicht möglich ist, kann ein kleinerer Ligand (z.B. NH_3) zusätzlich in der Ebene koordinieren[338]. Nach Protonierung ist selbst die Koordination eines vierten PPh_3 -Liganden möglich[339,340], da in diesem Fall die Koordinationsgeometrie von quadratisch-planar nach trigonal-bipyramidal wechselt, was lediglich die Koordination dreier PPh_3 -Liganden in einer Ebene erforderlich macht.

Tabelle 13: Vergleich berechneter Geometrieparameter von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$ mit experimentellen Daten aus [337].

	Rechnung	Exp.
Rh-P2	2.281	2.235
Rh-P36	2.240	2.212
Rh-P70	2.376	2.342
Rh-C4	2.635	2.501
Rh-C16	2.686	2.611
P36-Rh-P70	99.0	99.5
P36-Rh-P2	100.6	101.3
Rh-P2-C4	78.7	75.5

Charakteristisches Kennzeichen der Struktur von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$ ist die partielle Koordination einer C-C Bindung des Phenylkerns eines PPh_3 -Liganden (Abbildung 12). Es findet sich sowohl in der berechneten als auch in beiden experimentellen Strukturen und dokumentiert das starke Elektronendefizit der formalen 14VE Spezies. Der ipso-Kohlenstoff (C4) ist sowohl in den experimentellen als auch in der berechneten Struktur deutlich enger an das Rh gebunden als der ortho-Kohlenstoff (C16).

Allerdings ist die Bindung im Experiment deutlich kürzer als in der Rechnung (2.501 Å vs. 2.635 Å), was sich auch in einem kleineren Rh-P-C4 Bindungswinkel (Experiment: 75.5° vs. Theorie: 78.7°) niederschlägt. Die vergleichsweise schlechte Übereinstimmung der Geometrieparameter der η^2 -Koordination des Phenylrings hängt möglicherweise mit der relativ schlechten Basis zusammen, die für die Rechnung an den Atomen des Phenylrings verwendet wurde (vgl.

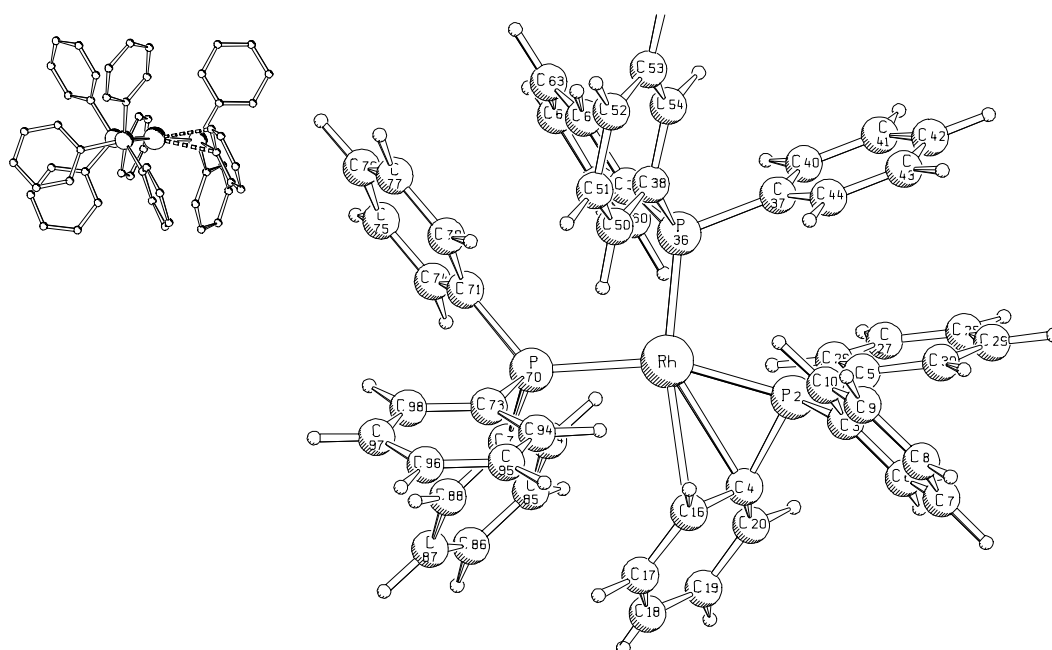


Abbildung 12: Berechnete Struktur von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$.

Teil IV Kapitel 4.2). Während die Basis zur Beschreibung von ‚Zuschaueratomen‘ in der Molekülperipherie eine ausreichende Genauigkeit besitzt, ist sie zur präzisen Beschreibung einer Rh-Koordination vermutlich zu klein. Betrachtet man hingegen die Geometrieparameter der übrigen Liganden, so ist eine gute Übereinstimmung von Rechnung und Experiment bei einer Abweichung von rund 3pm bei den Rh-P Bindungslängen und von $<1^\circ$ bei den Bindungswinkeln anzumerken. Auch die experimentell beobachtete Veränderung der Rh-P Bindungslängen beim Übergang von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$ zu $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$ wird durch die theoretischen Berechnungen gut reproduziert.

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden ausgewählte berechnete Geometrieparameter einiger Komplexe mit denen aus Kristallstrukturanalysen verglichen. Die Auswahl der Komplexe wurde durch die vorhandenen experimentellen Vergleichsdaten diktiert. Die Diskussion wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf Geometrieparameter in der Umgebung des Zentralmetalls beschränkt. Durch statistische Analyse der Geometrieparameter von sieben Kristallstrukturanalysen des $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kations ergab sich eine Abschätzung der experimentellen Streuung der Geometrieparameter von rund 2pm bei den Metall-Ligandbindungen und $1\text{--}1.5^\circ$ bei den Ligand-Metall-Ligand Bindungswinkeln. Ein Vergleich von berechneten und gemessenen Metall-Ligand Abständen ergab, dass der Bindungsabstand stets systematisch zu lang berechnet wird, was ein gängiges Phänomen beim Vergleich von Gasphasenrechnung und Kristallstrukturdaten ist. Die Bindungsverlängerung ist im Regelfall mit 1-5pm moderat, in Einzelfällen sind Verlängerungen bis 9pm möglich. Insgesamt ist der Fehler der Geometrieparameter bei der untersuchten Klasse der Übergangsmetallverbindungen etwas größer anzusetzen als die 2pm bzw. 0.9° , die als Fehler bei den Verbindungen der Hauptgruppenelemente angenommen werden. Relative Bindungslängenänderungen, die durch Ligandenaustausch hervorgerufen werden, werden durch die Rechnungen stets qualitativ und in den meisten Fällen im Rahmen der experimentellen Streuung auch quantitativ korrekt wiedergegeben. Auch die Bindungswinkel werden in den Rechnungen gut reproduziert. Insgesamt kann man von einer guten Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Geometriedaten sprechen, besonders wenn man berücksichtigt, dass die akkurate Berechnung von Geometriedaten nur in soweit im Fokus der Arbeit steht, als sie Grundlage für die Berechnung relativer Energien ist: hierzu ist die korrekte Bestimmung der Geometrieänderung etwa durch Ligandenaustausch wichtiger als die absolute Bindungslänge.

1.4. Qualität von Energiedaten

Motivation

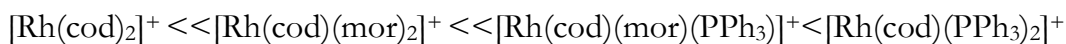
Im vorangegangenen Abschnitt konnte das BP86-Niveau in Kombination mit der SVP' Double- ξ -Basis als geeignetes theoretisches Niveau zur Geometriebestimmung validiert werden. Zur Diskussion katalytischer Reaktionen ist die zuverlässige Geometriebestimmung jedoch nur ein Baustein. Wichtiger als akkurate Geometriedaten ist die zuverlässige Energiebestimmung, da die Berechnung relativer Energien von Reaktionspartnern, Produkten und Übergangszuständen das zentrale Element der theoretischen Katalysatorforschung bildet. Eine sorgfältige Validierung des verwendeten Verfahrens zur Energiebestimmung ist daher für jede seriöse Untersuchung von Reaktionsmechanismen unerlässlich. Diese Validierung erfährt für die Untersuchung von Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen leider oft Einschränkungen, da

1. experimentelle Vergleichsdaten meist nicht vorhanden sind
2. die betrachteten Komplexe für hochgenaue theoretische Rechnungen oft zu groß sind
3. für die Übergangsmetalle von wenigen einzelnen Atomen abgesehen[341,342] nach wie vor keine systematisch aufgebaute, hochgenaue Basissatzfamilie existiert, die sowohl relativistische Effekte, als auch die Richtlinien einer ‚well tempered basis‘ erfüllt.

Auch die Validierung des Verfahrens zur Energieberechnung auf dem diese Arbeit fußt, muss mit den Einschränkungen leben, die der aktuelle Stand der Forschung und die Entwicklung der Computertechnik setzen.

Vergleich mit experimentellen Daten

Experimentell sind für keine der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Spezies oder Reaktionen energetische Daten vorhanden. Man kann aber aus den in Abschnitt 3.5 dieses Ergebnisteils erläuterten Experimenten eine Reihung einiger Rh(I) Spezies bezüglich des Ligandenaustauschs vornehmen. Danach nimmt die Stabilität der Rh(I)-Komplexe in folgender Reihung zu:



Die beiden stabilsten Komplexe können in Abhängigkeit der Phosphankonzentration nebeneinander vorliegen und sollten somit eine sehr ähnliche relative Energie aufweisen. cod-freie Komplexe wurden bei Anwesenheit von cod in der Lösung nie beobachtet, d.h. alle Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{mor})_x(\text{PPh}_3)_{4-x}]^+$ müssen energetisch oberhalb der gemischten cod-haltigen Komplexe liegen.

Man kann nun die relativen Energien aller denkbaren vierfach-koordinierten Rh(I)-Spezies mit den Liganden cod, mor und PPh_3 berechnen und an Hand dieser Daten ebenfalls eine energetische Reihung der Komplexe vornehmen. Die bequemste Art des (energetischen) Vergleichs verschiedener Komplexe ist die Betrachtung der Ligandenaustauschenergie (vgl. dazu Kapitel 3.2). Sie ist definiert als die Reaktionsenergie der Reaktion, welche einen beliebig wählbaren Ursprungscomplex in den betrachteten Zielcomplex überführt. Bezogen auf den in diesem Abschnitt gewählten Ursprungscomplex $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$ ist beispielsweise die Ligandenaustauschenergie des Zielkomplexes $[\text{Rh}(\text{mor})_x(\text{PPh}_3)_{4-x}]^+$ definiert als die Reaktionsenergie folgender Reaktion:

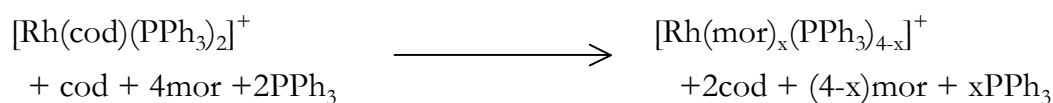


Tabelle 14 zeigt die berechneten Ligandenaustauschenergien einer Reihe Rh(I)-Komplexe mit verschiedenen Dichtefunktionalen (BP86 und B3LYP) und verschiedenen Basissätzen (SVP', TZVP'). Wegen der Größe der Moleküle konnten keine Frequenzberechnungen vorgenommen werden, so dass die berechneten Ligandenaustauschenergien lediglich die elektronischen Beiträge (ohne Nullpunktsschwingung oder thermodynamischen Korrekturen) wiedergeben. Man erkennt, dass das BP86-Funktional bereits bei der kleineren Double- ξ Basis die experimentell vorgegebenen energetische Reihung der Spezies fast korrekt reproduziert: die relativen Energien der cod-haltigen Komplexe werden qualitativ korrekt wiedergegeben und sind auch in ihren Absolutbeträgen gut mit den experimentellen Beobachtungen vereinbar. Mit den experimentellen Beobachtungen nur schwer vereinbar ist hingegen die Tatsache, dass die cod-freien Spezies $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ energetisch gleich oder bzw. sogar niedriger liegen als die experimentell beobachtete günstigste Spezies $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$. Die Differenz ist allerdings mit maximal

Tabelle 14: Berechnete Ligandenaustauschenergien einiger Rh(I)-Verbindungen mit verschiedenen Dichtefunktionalen und Basissätzen in kcal/mol.

Verbindung	SVP'		TZVP'	
	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{D}_2$	27.6	34.3	22.5	26.2
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{C}_i$	29.5	34.6	24.4	26.4
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$	11.7	13.4	10.1	8.9
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})(\text{PPh}_3)]^+$	2.4	6.1	0.8	1.9
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$	1.6	7.2	0.0	3.5
$[\text{Rh}(\text{mor})_4]^+$	24.5	15.2	25.3	13.3
$[\text{Rh}(\text{mor})_3(\text{PPh}_3)]^+$	7.6	3.3	8.8	2.2
<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	0.0	0.0	2.1	0.0
<i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	1.7	0.7	3.2	0.3
$[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_3]^+$	3.2	6.1	6.1	7.2
$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4]^+$	17.4	24.0	20.6	25.8

1.6kcal/mol sehr gering. Geht man von der Double- ξ zur Triple- ξ Basis über, so sinkt die mit dem BP86-Funktional berechnete relative Energie des $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$ ab, so dass sie unter Berücksichtigung des Entropieeffekts wohlsepariert von den cod-freien Komplexen als günstigste Spezies berechnet wird: das BP86-Funktional in Verbindung mit der TZVP'-Basis kann damit die gegebenen experimentellen Stabilitäten vollständig reproduzieren.

Die mit dem B3LYP-Funktional erhaltenen Ligandenaustauschenergien zeigen qualitativ ein ähnliches Bild wie die BP86-Daten. Dass beide Funktionale trotz ihrer Unterschiedlichkeit in ihrem theoretischen Hintergrund qualitativ ähnliche Ergebnisse liefern verstärkt das Vertrauen in die Verwendung von Dichtefunktionalen zur energetischen Beschreibung dieses Systems. Im Detail können die B3LYP-Daten die experimentellen Beobachtungen nicht exakt reproduzieren: so ist das $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})(\text{PPh}_3)]^+$ - unabhängig vom verwendeten Basissatz- um über 1kcal/mol stabiler als das experimentell stabilere $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$. Auch sind die cod-freien Isomere des $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ etwas stabiler als die cod-haltigen Verbindungen, was ebenfalls nicht mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt.

Den gravierendsten Unterschied der beiden Dichtefunktionale findet man bei den relativen Energien der Komplexe $[\text{Rh}(\text{mor})_4]^+$ und $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4]^+$. Die Stabilität der beiden Komplexe wird von den beiden Dichtefunktionalen genau umgekehrt berechnet, wobei die relativen Energien der Komplexe mit +4.7 (BP/TZVP) bzw. -12.5 kcal/mol (B3LYP/TZVP) sehr groß sind. In Ermangelung experimenteller Daten, müssen genaue theoretische Daten als Referenz herangezogen werden. Dies geschieht im nächsten Abschnitt.

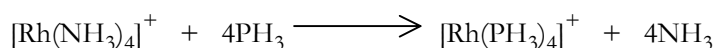
Vergleich mit theoretischen Daten

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass die verwendeten Dichtefunktionale bezüglich der relativen Stabilitäten der experimentell nicht beobachteten Komplexe $[\text{Rh}(\text{mor})_4]^+$ und $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4]^+$ sowohl qualitativ als auch quantitativ gravierend unterschiedliche Ergebnisse lieferten. Da quadratisch-planare Rh(I)-Verbindungen in dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielen, ist die zuverlässige Vorhersage der relativen Stabilitäten dieser Verbindungen gerade bei experimentell nicht beobachteten Verbindungen essenziell. In Ermangelung experimenteller Daten muss auf genaue Berechnungen zurückgegriffen werden, um die richtige Stabilität zu ermitteln. Wie in Kapitel 1.2 erläutert, bietet sich hierzu die CCSD(T)-Methode in Verbindung mit großen (mindestens TZVP) Basissätzen an. Wegen des extremen Aufwands von CCSD(T)-Berechnungen können allerdings nur kleinere Modellsysteme betrachtet werden. In diesem Abschnitt wurde PH_3 als Modellligand für PPh_3 , NH_3 als Modell des Morpholins und zwei *cis*-ständig angeordnete Ethylenliganden als *cod*-Modell eingesetzt. Die Geometrieoptimierung erfolgte einheitlich auf BP86/SV(P) Niveau.

Tabelle 15 zeigt die berechneten elektronischen Energien der Ligandenaustauschreaktion, welche 4 NH_3 -Liganden gegen 4 PH_3 -Liganden austauscht. Zunächst fällt die extreme Basissatzabhängigkeit der Reaktionsenergie auf. Sie zeigt bei Vergrößerung der Basis für alle Methoden einheitlich eine zunehmende Stabilisierung des $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$ -Komplexes relativ zu $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^+$. Dies kann man sich dadurch verständlich machen, dass eine Vergrößerung der Basis die räumlich diffusen π -Rückbindungen vom Rh-Zentralatom zum PH_3 -Liganden[343] zunehmend besser beschreiben kann. Da π -Rückbindungen beim NH_3 -Liganden keine Rolle spielen, folgt bei Basisatzvergrößerung eine zunehmende Stabilisierung des Phosphankomplexes relativ zum Aminkomplex. Besonders auffällig ist der Stabilisierungseffekt bei der CCSD(T)-Methode, da bei dieser Methode beim Übergang von der Double- ξ zur Triple- ξ Basis eine deutliche Umkehrung der Stabilität beider

Tabelle 15: Elektronischer Anteil ΔE_0 der Ligandenaustauschenergie in kcal/mol auf verschiedenen Methoden und Basissätze.

Reaktion:



Reaktionsenergie ΔE :

	Basis II	SVP'	TZVP'	cc-pVTZ	dek. Rh mit cc-pVTZ ^a
MP2	-9.9	-11.9	-24.0	-37.0	-39.9
HF	28.5	26.0	18.4	14.3	15.2
CCSD(T)	7.4	7.6	-4.0	-12.2	-12.3
BP86	0.4	-0.4	-13.6	-17.2	-16.4
B3LYP	10.7	11.1	-2.7	-6.1	-5.2

^a Dekontrahierte Stuttgart/Dresden-Basis am Rh mit Dunning cc-pVTZ-Basis an den Liganden. Details vgl. Teil IV Kapitel 4.1.

Konformere eintritt! Dies Ergebnis muss als eindruckliche Warnung verstanden werden, die Qualität von CCSD(T)-Berechnungen mit zu kleinen Basissätzen nicht zu überschätzen. Auch die in dieser Arbeit angegebenen CCSD(T)-Daten mit der größten verwendeten Basis können nicht als ‚konvergiert‘ angesehen werden. Berücksichtigt man den stetigen Verlauf der Reaktionsenergie mit Basissatzvergrößerung und legt den durchschnittlichen Fehler des cc-pVTZ-Niveaus für die Verbindungen der ersten Periode zu Grunde, so würde man eine CCSD(T)-Reaktionsenergie am Basissatzlimit erwarten, die um ca. 1-4kcal/mol unter der hier berechneten Energie liegt.

Die Energien aus Tabelle 15 zeigen nicht nur einen großen Basissatzeffekt, sondern auch eine extreme Schwankung mit der verwendeten theoretischen Methode. So berechnet die HF-Methode selbst mit dem größten Basissatz den $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplex noch 15.2kcal/mol stabiler als den Phosphankomplex, was ebenfalls durch den Einfluss der π -Rückbindungen verständlich gemacht werden kann: da die HF-Methode die Metall-d-Orbitale zu kompakt berechnet, wird die Möglichkeit des Phosphankomplexes zur Bildung von π -Rückbindungen deutlich unterschätzt, was ihn gegenüber dem rein σ -gebundenen Aminkomplex destabilisiert. Ein Charakteristikum der MP2-Methode andererseits ist die Überschätzung der Korrelationsenergie, wodurch der energetische Beitrag der π -Rückbindungen überschätzt wird: mit dem

größten Basissatz wird der Phosphankomplex auf dem MP2-Niveau verglichen mit dem CCSD(T)-Niveau um 27.6kcal/mol zu stabil berechnet! Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die gute Performance der Methoden/Basissatzkombination MP2/BasisII. Folgt man obiger Argumentation, so ist ihr gutes Abschneiden auf eine Fehlerkompensation zwischen der Unterschätzung der Korrelationsenergie durch die Einelektronenbasis (kleiner Basissatz) und der Überschätzung derselben durch die Behandlung des N-Elektronenfalls (dem störungstheoretischen Ansatz der MP-Methode) zurückzuführen. Eine ähnliche Fehlerkompensation findet man auch bei der Berechnung von Verbindungen der ersten Achterperiode[135]. Bei diesen Hauptgruppenverbindungen liegt die beste Fehlerkompensation bei der Kombination der MP2-Methode mit einer triple- ξ Basis (vgl. Kapitel 1.2).

Ebenso bemerkenswert wie die gute Performance der Methodenkombination MP2/Basis II ist das katastrophale Versagen dieser Basis in Kombination mit den Dichtefunktionalmethoden, was auch für die zweite Double- ξ Basis (SVP) gilt. Das B3LYP-Funktional macht auf diesem Niveau Fehler von über 20kcal/mol und auch das BP86-Funktional liegt mit rund 12kcal/mol neben dem besten CCSD(T)-Niveau. Erst bei Verwendung einer Triple- ξ Basis zeigen die Dichtefunktionalmethoden qualitativ die richtige Reaktionsenergie an, wobei das B3LYP-Funktional nach wie vor über 10kcal/mol Fehler macht. Positiv hervorzuheben ist die Übereinstimmung der BP86/TZVP' Energie mit der besten berechneten CCSD(T) Energie, die mit 1.3kcal/mol sehr gut ist. Da die BP86-Energie unterhalb der CCSD(T)-Energie liegt und die CCSD(T)-Energie am Basissatzlimit ebenfalls um 1-4kcal/mol in negative Richtung verschoben sein sollte, ist ein Gesamtfehler in der Reaktionsenergie für die Methodenkombination BP86/TZVP' von <3kcal/mol zu erwarten. Da Dichtefunktionalmethoden mit Vergrößerung des Basissatzes im Allgemeinen rasch konvergieren, sollte auch die BP86-Energie am Basissatzlimit in ihrem Absolutwert nicht weiter von der exakten Reaktionsenergie entfernt liegen, als die BP86/TZVP' Energie, so dass das Funktional für diese Reaktionsklasse eine gute Genauigkeit erwarten lässt.

Dass die gute Übereinstimmung der BP86/TZVP' Energie mit der besten berechenbaren CCSD(T)-Energie aus Tabelle 15 kein Einzelfall ist, belegen die in Tabelle 16 gezeigten Daten. Zum besseren Vergleich sind sie schematisch in Abbildung 13 zusammengestellt. Die mittlere Differenz $\bar{\Delta}$ zwischen BP86 und CCSD(T) Energien von 0.1kcal/mol bei einer mittleren absoluten Abweichung von 1.3 und einer maximalen Abweichung von 2.4kcal/mol

belegt eine sehr gute Übereinstimmung der Daten. Die Standardabweichung σ beträgt 1.5kcal/mol, d.h. der CCSD(T)-Referenzwert liegt mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von 68% im Intervall von $\bar{\Delta} \pm \sigma = 0.1 \pm 1.5$ kcal/mol um den berechneten BP86-Wert. Obwohl in keinem Fall ein qualitativer Unterschied zwischen den berechneten Reaktionsenergien auf dem besten CCSD(T)-Niveau und dem BP86/TZVP' Niveau festgestellt werden konnte, ist unter statistischen Gesichtspunkten erst eine Energiedifferenz zweier BP86-Energien von mindestens $2\sigma = 3.0$ kcal/mol als signifikant einzustufen. Relative Energien von < 1.5 kcal/mol sind unter statistischen Gesichtspunkten nicht signifikant; die zugehörigen Moleküle sind damit wie energiegeliche Moleküle zu behandeln.

Insgesamt kann dem BP86/TZVP' Niveau für die untersuchte Verbindungs-kategorie eine gute Qualität bescheinigt werden. Die Restfehler sollten kaum über denjenigen des CCSD(T)/unc-cc-pVTZ Referenzniveaus liegen und im Absolutwert < 5 kcal/mol betragen. So kann das Niveau als ausreichend genau für die angestrebte Diskussion von Katalysezyklen betrachtet werden.

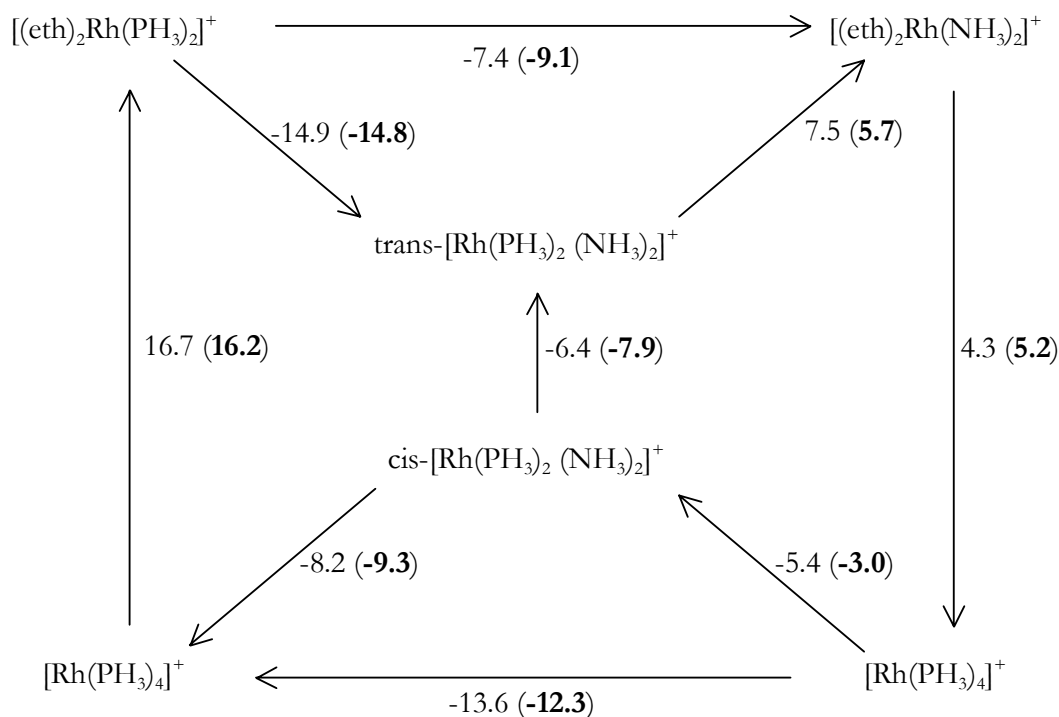


Abbildung 13: Elektronischer Anteil ΔE_0 der Reaktionsenergien einiger aus Tabelle 16 berechenbarer Reaktionsenergien auf BP86/TZVP' (CCSD(T)/uncRh+cc-pVTZ) Niveau. Alle Daten in kcal/mol.

Tabelle 16: Elektronischer Anteil ΔE_0 der Reaktionsenergien einiger Ligandenaustauschreaktionen auf verschiedenen theoretischen Niveaus in kcal/mol.

$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^+ + 2\text{PH}_3 \longrightarrow \text{trans-}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_3$					
	Basis II	SVP'	T'ZVP'	cc-pVTZ	dek. Rh mit cc-pVTZ ^a
MP2	0.3	0.0	-6.0	-11.4	-12.6
HF	15.7	15.0	11.3	9.5	9.9
CCSD(T)	5.7	6.1	0.6	-3.0	-3.1
BP86	0.8	1.2	-5.3	-7.0	-6.6
B3LYP	6.5	7.3	0.5	-1.0	-0.6
$\text{trans-}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+ + 2\text{PH}_3 \longrightarrow [\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+ + 2\text{NH}_3$					
	Basis II	SVP'	T'ZVP'	cc-pVTZ	dek. Rh mit cc-pVTZ ^a
MP2	-10.1	-11.9	-18.0	-25.6	-27.2
HF	12.8	10.9	7.0	4.8	5.3
CCSD(T)	1.7	1.4	-4.5	-9.1	-9.2
BP86	-0.5	-1.5	-8.3	-10.2	-9.8
B3LYP	4.2	3.8	-3.2	-5.1	-4.7
$\text{trans-}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+ \longrightarrow \text{cis-}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$					
	Basis II	SVP'	T'ZVP'	cc-pVTZ	dek. Rh mit cc-pVTZ ^a
MP2	-8.0	-8.4	-8.8	-11.8	-12.1
HF	-0.3	-0.4	-0.4	-1.6	-1.7
CCSD(T)	-5.3	-5.5	-5.6	-7.9	-7.9
BP86	-6.3	-6.3	-6.4	-7.4	-7.5
B3LYP	-4.8	-4.8	-5.0	-6.1	-6.2
$[(\text{eth})_2\text{Rh}(\text{PH}_3)_2]^+ + 2\text{PH}_3 \longrightarrow [\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+ + 2\text{eth}$					
	Basis II	SVP'	T'ZVP'	cc-pVTZ	dek. Rh mit cc-pVTZ ^a
MP2	-10.7	-15.4	-13.4	-11.1	-17.8
HF	-24.2	-29.5	-29.3	-30.0	-29.9
CCSD(T)	-11.4	-14.6	-12.5	-9.9	-16.2
BP86	-11.5	-16.5	-16.7	-17.9	-17.7
B3LYP	-14.4	-19.3	-20.3	-21.4	-21.3

Tabelle 16 (cont.)

$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^+ + 2\text{eth} \longrightarrow [(\text{eth})_2\text{Rh}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_3$					
	Basis II	SVP'	TZVP'	cc-pVTZ	dek. Rh mit cc-pVTZ ^a
MP2	-10.9	-7.0	-16.0	-29.5	-22.3
HF	35.2	39.6	35.5	33.1	33.3
CCSD(T)	1.8	5.3	-3.1	-13.5	-5.2
BP86	-3.3	1.4	-4.3	-5.8	-5.6
B3LYP	7.7	13.0	7.5	6.0	6.3

$[(\text{eth})_2\text{Rh}(\text{PH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_3 \longrightarrow [(\text{eth})_2\text{Rh}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{PH}_3$					
	Basis II	SVP'	TZVP'	cc-pVTZ	dek. Rh mit cc-pVTZ ^a
MP2	-11.6	-10.4	-5.3	-3.6	-0.3
HF	-17.5	-15.9	-12.1	-11.2	-11.8
CCSD(T)	-17.1	-16.8	-11.6	-11.3	-9.1
BP86	-17.4	-17.4	-10.0	-9.3	-9.8
B3LYP	-15.2	-14.6	-7.4	-6.5	-6.9

^a Dekontrahierte Stuttgart/Dresden-Basis am Rh mit Dunning cc-pVTZ-Basis an den Liganden. Details vgl. Teil IV Kapitel 4

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die berechneten Ligandenaustauschenergien einer Reihe experimentell untersuchter quadratisch-planarer Rh(I) Komplexe auf verschiedenen Dichtefunktionalniveaus und mit verschiedenen Basissätzen untersucht. Dabei musste wegen der Größe der Systeme auf Frequenzberechnungen und damit auf Nullpunktsschwingungs- und thermodynamische Korrekturen verzichtet werden. Die berechneten relativen Energien auf BP86/TZVP'/BP86/SVP' Niveau reproduzieren die experimentell beobachtete Stabilitätsreihenfolge der betrachteten Komplexe vollständig. Auch die berechneten Energiedifferenzen erscheinen im Vergleich zum Experiment plausibel. Neben den experimentell untersuchten Verbindungen wurden auch eine Reihe quadratisch-planarer Modellkomplexe des Rh(I) mit NH_3 , PH_3 und Ethylenliganden untersucht. Wegen fehlender experimenteller Vergleichsdaten wurden CCSD(T)-Vergleichswerte herangezogen, die mit einem nach derzeitigem Stand größtmöglichen Basissatz (Dunning cc-pVTZ mit Stuttgart/Dresdener ECP für Rh und zugehöriger, teilweise dekontrahierter, doppelpolarisierter Basis) herangezogen. Die Reaktionsenergie des Ligandenaustauschs von 4 NH_3 gegen 4 PH_3 -Liganden, wurde ausführlich diskutiert.

Sie zeigt sowohl eine starke systematische Abhängigkeit der Energie mit der Größe des Basissatzes (je größer der Basissatz, desto stabiler der PH_3 -Komplex), als auch eine starke Abhängigkeit vom Verfahren zur Berechnung der Korrelationsenergie. Beide Trends können mit den Bindungsverhältnissen in den beteiligten Komplexen verständlich gemacht werden. Die Reaktionsenergie ist damit sowohl als instruktives Lehrbeispiel als auch als sehr sensible Sonde zur Methodeneichung geeignet. Die beste Übereinstimmung mit dem bestmöglichen CCSD(T)-Referenzniveau liegt mit dem BP86/TZVP' Niveau vor. Eine Statistik aus 9 in exothermer Richtung betrachteten Ligandenaustauschreaktionen zeigt mit einem durchschnittlichen Fehler von 0.1kcal/mol bei einem durchschnittlichen Absolutfehler von 1.3kcal/mol und einer Standardabweichung von 1.5kcal/mol, dass die gute Übereinstimmung des BP86/TZVP' Niveaus mit dem bestmöglichen CCSD(T)-Niveau für die gesamte Breite der im Rahmen dieser Arbeit relevanten Ligandenaustauschenergien gültig ist. Berücksichtigt man die Restfehler des CCSD(T)-Referenzniveaus, so sollte eine Genauigkeit der berechneten BP86/TZVP'/BP86/SVP' Energien mit Fehlern <5kcal/mol behaftet sein. Obwohl bei den Untersuchungen keine auf dem BP86/TZVP' Niveau qualitativ falsch berechneten relativen Energien gefunden werden konnten, sind Energiedifferenzen unter 3kcal/mol auf diesem Niveau nur noch eingeschränkt aussagekräftig; Energiedifferenzen <1.5kcal/mol sollten nicht mehr diskutiert werden.

2. Thermodynamik der Nettoreaktion

2.1. Motivation

Katalysatoren können die Aktivierungsbarriere einer Reaktion erniedrigen und damit die Reaktion beschleunigen; sie haben keinen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts der katalysierten Reaktion. Die Gleichgewichtslage wird ausschließlich von den thermodynamischen Daten der katalysierten Reaktion bestimmt. Die Thermodynamik gibt damit der Katalyse den Rahmen vor, in dem der Katalysator reaktionsbeschleunigend wirken kann. Entsprechend sollte der erste Blick beim Versuch eine Katalyse auf neue Anwendungsfelder, wie etwa neue Substrate, zu erweitern den thermodynamischen Daten der Reaktion gelten. Auch wäre es denkbar, dass die Regioselektivität der katalysierten Reaktion von der Thermodynamik der Reaktion bestimmt wird.

Die thermodynamische Gleichgewichtslage wird durch den Gewinn an freier Enthalpie ΔG bestimmt, der stets negativ sein muss, damit eine Reaktion in der angestrebten Richtung abläuft. ΔG berechnet sich aus

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (66)$$

wobei ΔH die Reaktionsenthalpie, ΔS die Reaktionsentropie und T die Temperatur ist. Für den im Rahmen dieser Arbeit relevanten Temperaturbereich können sowohl ΔH als auch ΔS als konstant angesehen werden. Für die Aminierung von Olefinen stellt sich ein prinzipielles thermodynamisches Problem: da zwei Moleküle (Olefin und Amin) zu einem Produkt zusammengeführt werden, im Verlauf der Reaktion also die Teilchenzahl abnimmt, ist ΔS stets signifikant negativ; der Term $-T\Delta S$ wird also stets positiv sein. Es wird daher immer eine Grenztemperatur T geben, ab der der Entropieterm $-T\Delta S$ überwiegt und ΔG positiv werden lässt; man kann die Reaktionstemperatur also nicht beliebig erhöhen, da sonst die gewünschte Reaktion thermodynamisch verboten wird. Wo die Grenztemperatur liegt, wird durch die relative Größe von ΔH und ΔS bestimmt.

Im Bezug auf die in dieser Arbeit untersuchte anti-Markovnikov-Aminierung von Olefinen stellen sich somit drei Fragen an dieses Kapitel:

1. Scheitert der Versuch, die Katalyse auf die Substratklasse der aliphatischen Olefine auszudehnen möglicherweise aus grundlegenden thermodynamischen Gründen?
2. Wo liegen die Grenztemperaturen, ab der die katalysierten Reaktionen thermodynamisch verboten sind?
3. Kann man aus der Thermodynamik bereits Hinweise auf die Regioselektivität der Katalyse bekommen?

2.2. Verwandte Untersuchungen

In einer sehr frühen Studie untersuchte McKee 1985[344] die basenkatalysierte Aminierung mit Lithiumalkoxyamiden. Raspoet, Nguyen, Kelly und Hegarty untersuchten 1998[345] die Aminierung von Ketenen. In einer kürzlich erschienenen Studie[346] untersuchten die sonst experimentell arbeitende Gruppe von Roundhill die Reaktionsenthalpie der Hydratisierung und NH_3 -Aminierung von unsubstituierten, sowie elektronenziehend (CO_2H) und elektronenschiebend (OH) substituierter zyklischer und offenkettiger aliphatischer Olefine. Zur Berechnung kam eine (proprietäre) Implementierung des BP86-Funktional des Programmpakets PC-Spartan in Kombination mit der dazugehörigen numerischen DN**-Basis zum Einsatz. Die Autoren finden durchweg exotherme Reaktionsenthalpien von -7 bis -30kcal/mol für die Hydratisierung und Aminierung, wobei Hydratisierung und Aminierung ähnliche Enthalpien besitzen. Die Markovnikov-Produkte sind enthalpisch gegenüber den anti-Markovnikov-Produkten stets bevorzugt, Einführung des Carbonsäure-Substituenten senkt die Reaktionsenthalpie.

Darüber hinaus konnten keine theoretischen Arbeiten gefunden werden, die sich mit der Thermodynamik von Olefinaminierungen beschäftigten. Es wurden auch keine experimentellen Arbeiten gefunden, die sich in den letzten 10 Jahren explizit dieses Themas angenommen haben. Die Daten einer Reihe von Olefinen und Aminen sind aber Teil gängiger thermochemischer Tabellenwerke[1,2,347,348] und können aus diesen zu Vergleichszwecken herangezogen werden. Die Moleküle NH_3 , C_2H_4 und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ sind sogar Teil des G2/97[322] und anderer Testsätze[349] von experimentell besonders genau bekannten Enthalpien und dienen damit einer Vielzahl theoretischer Studien als Referenzdaten. Aus den thermodynamischen Daten dieser drei Verbindungen lässt sich die Reaktionsenthalpie der Hydroaminierung von

Ethylen mit NH_3 berechnen. Sie sind in Tabelle 17 den berechneten Daten auf einigen theoretischen Niveaus gegenübergestellt. Man erkennt eine insgesamt überzeugende Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Die Genauigkeit der besten theoretischen Methoden wie G3, G2 und CBS-QB3 liegt fast exakt im Rahmen der durchschnittlichen Genauigkeit der Methoden in Bezug auf den ganzen G2/97 Testsatzes, die mit 0.93, 1.59 und 1.19 kcal/mol als sehr gut einzustufen sind.

Erker, Würthwein und Mitarbeiter[350] berechneten auf der Suche nach stabilen Enaminen die relativen Energien der (E)- und 1,1' Isomere des Phenylethenamins, die die Reaktionsprodukte der oxidativen Aminierung von Styrol mit NH_3 bilden. Aus diesen Daten lässt sich die Energiedifferenz der oxidativen Aminierung von Styrol mit NH_3 in Markovnikov- vs. anti-Markovnikov-Orientierung berechnen. Nach diesen Berechnungen ist die Bildung des Markovnikov-Produkts auf dem verwendeten MP2/6-31+G*//HF/6-31+G*-Niveau 1.8 kcal/mol günstiger als die Bildung des anti-Markovnikov-Produkts, was sich gut mit den CCSD(T)-Ergebnissen dieser Arbeit deckt.

Tabelle 17: Experimentelle und berechnete Reaktionsenthalpie der Hydroaminierung von Ethylen mit Ammoniak.

Methode	ΔH° [kcal/mol] ^a
G3	-13.4
G2	-11.7
G2(MP2)	-11.7
CBS-Q	-10.0
CBS-QB3	-11.1
CBS-4	-10.0
Experiment	-12.8±0.4
^a Daten aus[134]	

2.3. Thermodynamik von Olefinaminierungen

Die berechneten thermodynamischen Daten von Hydroaminierungsreaktionen sind in Tabelle 18 zusammen- und den vorhandenen experimentellen Daten gegenübergestellt. Berechnete thermodynamische Daten oxidativer Aminierungen finden sich in Tabelle 19. Wegen fehlender experimenteller Daten zu den entstehenden Enaminen der oxidativen Aminierungen sind bei dieser Reaktionsklasse keine direkten Vergleiche möglich. Die in Tabelle 19 angegebene Reaktionsenthalpie der oxidativen Aminierung von Ethylen mit NH_3 verwendet die Gasphasenbildungsenthalpie von Vinylamin[351], die indirekt über die Protonenaffinität des zugehörigen Imins (2 ± 4 kcal/mol)[352], sowie einer HF-Berechnung der Umlagerungsenergie von Imin zu Vinylamin[353] ermittelt wurde; der ‚experimentelle‘ Wert dürfte daher kaum genauer als die

hier präsentierte Rechnung sein; nichts desto trotz ist er in den Standardwerken zu experimentellen Gasphasenenthalpien als experimenteller Wert enthalten[2].

Vergleicht man die experimentelle und die mit dem CCSD(T)-Niveau berechnete freie Enthalpie, so fällt eine extrem gute Übereinstimmung der Daten auf. Sie liegt mit Fehlern $\leq 1\text{kcal/mol}$ deutlich über den aus dem Literaturüberblick (Kapitel 1.2) erwarteten Genauigkeiten von 2.1-2.7kcal/mol. Diese extrem gute Genauigkeit ist teilweise auf eine Fehlerkompensation zurückzuführen, wie ein Vergleich der Reaktionsenthalpien und Entropien zeigt. Die Enthalpien werden systematisch um maximal 1.3kcal/mol zu exotherm berechnet, was durch eine um bis zu 5cal/mol zu negativ berechnete Entropie teilweise wieder ausgeglichen wird. Da bei diesen Berechnungen die elektronischen Energien aus CCSD(T)-Berechnungen entnommen sind, die thermodynamischen Korrekturen (d.h. insbesondere die Entropie) aber aus BP86-Schwingungsfrequenzen berechnet wurde, scheint diese Kombination für das gegebene System optimal zu harmonisieren. Die berechneten Daten sind damit als sehr zuverlässig anzusehen. Die auf BP86-Niveau berechneten freien Enthalpien hingegen sind deutlich weniger genau und sind in den Tabellen nur zu Vergleichszwecken angegeben. Auf diese Daten wird am Ende des Kapitels kurz eingegangen.

Die wichtigste chemische Botschaft aus Tabelle 18 und Tabelle 19 ist die, dass alle Aminierungsreaktionen unter Standardbedingungen exergonisch sind. Die Reaktionen sind aber mit -0.5 bis -14.8kcal/mol nur sehr schwach exergonisch; die thermodynamische Triebkraft der Katalyse ist damit zwar vorhanden, allerdings ist sie nur sehr schwach ausgeprägt. Dies wird insbesondere dann deutlich, wenn man sie mit der Triebkraft anderer Katalysen wie z.B. Hydrierungen (-25 bis -33kcal/mol) oder Hydroformylierungen (-48kcal/mol) vergleicht. Diese geringe thermodynamische Triebkraft der Nettoreaktion ist als deutliches Manko der Aminierung von Olefinen zu sehen, da sie die Entwicklung effektiver Katalysatoren deutlich erschwert – schließlich verläuft eine übergangsmetallkatalysierten Reaktion meist über mehrere Zwischenschritte, die, um eine gute Reaktionsgeschwindigkeit sicherstellen zu können, möglichst alle energetisch ‚bergab‘ verlaufen sollten. Bei einer geringen Triebkraft der Gesamtreaktion jedoch steigt die Wahrscheinlichkeit ‚endergonischer‘ und damit stark reaktionsverlangsamender Zwischenschritte. Die Thermodynamik bietet damit auch einen Hinweis, warum es ungleich einfacher ist, aktive Katalysatoren für Aminierungen der

Tabelle 18: Experimentelle und berechnete thermodynamische Daten von Hydroaminierungen.

	Hydroaminierungen	BP86//		CCSD(T)//		Exp. ΔG°	CCSD(T) ^{a,c}		Exp. ΔH°	CCSD(T) ^{a,c}		Exp. ΔS°
		BP86 ^a ΔG°	[kcal/mol]	BP86 ^{a,c} ΔG°	[kcal/mol]		ΔH°	[kcal/mol]		ΔS°	[cal/molK]	
	NH ₃ +ethylen -> CH ₃ CH ₂ NH ₂	-3.6		-4.1		-3.8 ^d	-14.1		-12.8±0.4 ^e	-33.6		-30.7 ^d
	NHMe ₂ +ethylen -> CH ₃ CH ₂ NMe ₂	-5.5		-9.0			-20.4		-19.1 ^e	-38.3		
Anti-Markovnikov	NH ₃ +styrol -> Ph(CH ₂) ₂ NH ₂	3.1		-1.4			-12.3		-8.3 ^e	-36.6		
	NH ₃ +styrol -> (Ph)(NH ₂)CHCH ₃	1.9		-3.7			-14.8			-37.3		
Anti-Markovnikov	NHMe ₂ +styrol -> Ph(CH ₂) ₂ NMe ₂	1.5		-4.9 ^b			-17.1 ^b		-15.9 ^e	-40.7		
	NHMe ₂ +styrol -> (Ph)(NMe ₂)CHCH ₃	2.8		-8.0 ^b			-21.1 ^b		-18.0 ^{e,f}	-44.1		
Anti-Markovnikov	NH ₃ +propen -> CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂	1.6		-0.5		-1.5	-11.6		-10.6 ^e	-37.0		-32.1 ^d
	NH ₃ +propen -> (CH ₃)(NH ₂)(CH)CH ₃	-0.9		-4.1		-3.4	-15.4		-13.8±0.4 ^e	-37.8		-35.2 ^d
Anti-Markovnikov	NHMe ₂ +propen -> (n-Pr)NMe ₂	-0.3		-5.8			-18.1			-41.5		
Markovnikov	NHMe ₂ +propen -> (i-Pr)NMe ₂	0.3		-6.4			-19.1		-18.4 ^e	-42.6		

^a Bei mehreren Isomeren einer Verbindung sind die Daten als boltzmann-gewichtetes Mittel über die Isomere bestimmt. Die Unterschiede zu Berechnungen, die nur die energieniedrigsten Minima berücksichtigen, betragen maximal 0.2kcal/mol.

^b Nur ein Produktisomer berücksichtigt; ^c Thermodynamische Korrekturen aus BP86/SVP//BP86/SVP.

^d Daten aus [1]; ^e Daten aus [2]; ^f Daten aus [3]

Tabelle 19: Experimentelle und berechnete thermodynamische Daten von oxidativen Aminierungen.

		BP86//		CCSD(T)//		Exp. ΔG°	CCSD(T) ^{a,c} ΔH°	Exp. ΔH°	CCSD(T) ^{a,c} ΔS°
		BP86 ^{a,c} ΔG°	BP86 ^{a,c} ΔG°	BP86 ^{a,c} ΔG°	CCSD(T) ^{a,c} ΔG°				
	oxidative Aminierungen	[kcal/mol]	[kcal/mol]	[kcal/mol]	[kcal/mol]	[kcal/mol]	[kcal/mol]	[kcal/mol]	[cal/molK]
	NH ₃ +2ethylen -> H ₂ CC(H)NH ₂ +ethan	-13.9	-10.1	-10.1	-20.2	-27±6 ^b	-34.1		
	NHMe ₂ +2ethylen -> H ₂ CC(H)NMe ₂ +ethan	-16.7	-14.8	-14.8	-26.1		-38.0		
Anti-Markovnikov	NH ₃ +2styrol -> Ph(CH) ₂ NH ₂ + ethylbenzol	-7.3	-6.3	-6.3	-17.0		-35.9		
Markovnikov	NH ₃ +2styrol -> (Ph)(NH ₂)CCH ₂ + ethylbenzol	-5.4	-8.9	-8.9	-20.4		-38.6		
Anti-Markovnikov	NHMe ₂ +2styrol -> Ph(CH) ₂ NMe ₂ + ethylbenzol	-10.1	-11.4	-11.4	-23.4		-40.1		
Markovnikov	NHMe ₂ +2styrol -> (Ph)(NMe ₂)CCH ₂ + ethylbenzol	-4.9	-12.9	-12.9	-26.0		-43.9		
Anti-Markovnikov	NH ₃ +2*propen -> (CH ₃)(H)CCCH(NH ₂) + propan	-6.5	-5.3	-5.3	-16.6		-38.1		
Markovnikov	NH ₃ +2*propen -> (CH ₃)(NH ₂)CCCH ₂ + propan	-8.9	-8.3	-8.3	-19.9		-38.7		
Anti-Markovnikov	NHMe ₂ +2*propen -> (CH ₃)(H)CCCH(NMe ₂) + propan	-9.1	-9.8	-9.8	-22.4		-42.2		
Markovnikov	NHMe ₂ +2*propen -> (CH ₃)(NMe ₂)CCCH ₂ + propan	-8.1	-10.2	-10.2	-23.2		-43.6		

^a Bei mehreren Isomeren einer Verbindung sind die Daten als boltzmann-gewichtetes Mittel über die Isomere bestimmt. Die Unterschiede zu Berechnungen, die nur die Minima berücksichtigen, betragen max 0.2kcal/mol bei der Enthalpiebestimmung.

^b Quelle: siehe Text; ^c Thermodynamische Korrekturen aus BP86/SVP//BP86/SVP*.

verglichen mit Olefinen energiereicheren Acetylene bzw. für intramolekulare Olefinaminierungen (kleineres ΔS , d.h. $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ \approx -20$ kcal/mol) zu finden.

Bei den Olefinaminierungen sind, wie in Tabelle 18 und Tabelle 19 zu erkennen, oxidative Aminierungen generell um 4-6kcal/mol exergonischer als die entsprechenden Hydroaminierungen, wobei die geringsten Differenzen bei den Propenaminierungen zu finden sind. Aminierungen der substituierten Olefine (Styrol und Propen) sind weniger exergonisch als Ethylenaminierungen. Verwendet man sekundäre Amine statt Ammoniak, so werden die Aminierungen unter Standardbedingungen um 4-6kcal/mol günstiger. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie der einzelnen Reaktionen, so sollten Aminierungen mit sekundären Aminen etwas empfindlicher auf Temperaturänderungen reagieren als Aminierungen mit NH_3 . Die Temperaturabhängigkeit ist jedoch weitgehend unabhängig von der Wahl des Olefins oder des Reaktionstypus (oxidative Aminierung oder Hydroaminierung).

Bezüglich der Regiochemie der Aminierung geben die thermodynamischen Daten einen eindeutigen Trend vor: thermodynamisch sind die Markovnikov-Produkte stets leicht bevorzugt. Dieser Trend deckt sich auch mit der berechneten Energiedifferenz der Aminostyrole von Erker, Würthwein und Mitarbeiter[350] (siehe Abschnitt 'Verwandte Untersuchungen', Seite 134). Entropisch sind die anti-Markovnikov-Produkte etwas günstiger, allerdings ist die Differenz in der Enthalpie der beiden Produkte so groß, dass in sinnvollen Temperaturintervallen keine Trendumkehr möglich ist. Damit ist die Entstehung von anti-Markovnikov-Produkten thermodynamisch weder zu begründen, noch ist es möglich, diese durch thermodynamische Equilibrierung der beiden Regioisomere mit einem geeigneten Katalysator nachträglich zu erreichen. Diese Aussage gilt strenggenommen nur für die berechneten Aminierungsprodukte. Wegen der geringen Energiedifferenz der beiden Regioisomere ist es denkbar, dass sie sich in Spezialfällen auch umkehrt.

Die Reaktion mit der kleinsten berechneten freien Enthalpiedifferenz ΔG° von -0.5 kcal/mol ist die Hydroaminierung von Propen mit NH_3 in anti-Markovnikov-Orientierung. Sie ist nicht nur als industriell interessante Reaktion von Bedeutung, sondern kann auch als Modellreaktion für Hydroaminierungen aliphatischer α -Olefine mit NH_3 betrachtet werden. Zu der Reaktion sind neben den berechneten Daten auch experimentelle Daten vorhanden, die sich bei der berechneten Reaktionsenthalpie um „nur“ 1kcal/mol von den Rechnungen unterscheiden. Da diese Energiedifferenz für die Diskussion von Bedeutung sein kann, wurde zur Absicherung der Daten

Tabelle 20: Experimentelle und berechnete Reaktionsenthalpie der Hydroaminierung von einfachen Olefinen mit Ammoniak.

Reaktion	ΔH			ΔS		
	CCSD(T) ^a	G2	Exp.	CCSD(T) ^a	G2	Exp.
NH ₃ +ethylen -> CH ₃ CH ₂ NH ₂	-14.1	-14.0	-12.8	-33.6	-33.1	-30.7
NH ₃ +propen -> CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂	-11.6	-11.5	-10.6	-37.0	-36.4	-32.1
NH ₃ +propen -> (CH ₃)(NH ₂)(CH)CH ₃	-15.4	-15.1	-13.8	-37.8	-37.6	-35.2

^a Schwingungskorrektur aus BP86/SVP⁹//BP86/SVP⁹ Rechnung

die G2 Methode als ein zweites theoretisches Niveau herangezogen, das für thermodynamische Daten als sehr exakt gilt. Die berechneten Daten sind in Tabelle 20 dargestellt. Die mit den unterschiedlichen theoretischen Niveaus berechneten thermodynamischen Daten liegen sehr eng beieinander und bestätigen damit die Robustheit des gewählten theoretischen Ansatzes.

Nimmt man die experimentellen Daten als exakt an, so wird die Hydroaminierung von Propen mit Ammoniak in anti-Markovnikov-Orientierung bei 78°C die Thermoneutralität erreichen; glaubt man den berechneten Daten, ist dies bereits bei 38°C der Fall. Dies bedeutet, dass bei diesen Temperaturen ein Gasgemisch aus je 1 bar der Produkte und des Edukts im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Anders formuliert bedeutet es, dass man, wenn man 2 bar jedes Edukts einsetzen würde, bei diesen Temperaturen aus thermodynamischen Gründen maximal 1 bar Produkt, also 50% Umsatz erzielen kann. Da die Reaktion mit zunehmender Temperatur endergonischer wird, wird sich der Umsatz bei Temperaturerhöhung weiter verschlechtern.

Die Reduktion der Anzahl an Teilchen im Verlauf der Reaktion hat für den Gasphasenchemiker einen großen Vorteil: durch Druckerhöhung kann man die Reaktion gemäß dem Prinzip von Le Chatelier in Richtung der Produkte verschieben. Wie weit man durch Änderung der Partialdrücke den Umsatz von Reaktionen, die unter Standarddrücken fast thermoneutral sind, beeinflussen kann, ist in Tabelle 21 gezeigt. Dabei wurde angenommen, dass die Edukte im Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden und dass außer der betrachteten Reaktion keine weiteren Neben- oder Folgereaktionen auftreten. Die Tabelle kann – ideales Verhalten der Stoffe vorausgesetzt – auch für Reaktionen in Lösung angewendet werden, wobei sich die angegebenen Partialdrücke direkt in Konzentrationen der Reaktionspartner transformieren. Die Tabelle zeigt,

Tabelle 21: Berechnete Umsätze einer idealen Gasreaktion $A+B \rightarrow C$ mit einem Eduktverhältnis von 1:1 bei verschiedenen freien Reaktionsenthalpien ΔG unter Standarddruck und verschiedenen Reaktionsdrücken.

Partial- druck ^c	Umsatz ^a [%]							
	[bar]	$\Delta G^b=-4$	$\Delta G^b=-2$	$\Delta G^b=-1$	$\Delta G^b=0$	$\Delta G^b=+1$	$\Delta G^b=+2$	$\Delta G^b=+4$
0.1	90	56	28	8	2	0	0	0
1	97	83	65	38	14	3	0	0
2	98	88	74	50	22	6	0	0
100	100	98	96	90	79	59	10	0
500	100	99	98	96	90	79	29	0
1000	100	99	99	97	93	84	41	0

^a Umsätze bei Raumtemperatur

^b Freie Enthalpie unter Standarddrücken (1bar je Komponente) in kcal/mol

^c Partialdruck jedes Edukts vor Beginn der Reaktion.

dass positive freie Enthalpiedifferenzen bei Standarddrücken von bis zu +2kcal/mol durch Druckerhöhung kompensiert werden können. Generell kann durch Einsetzen eines Reaktionspartners im großen Überschuss der Umsatz noch ein gutes Stück weiter aufrecht erhalten werden; jenseits von +8kcal/mol sind aber auch diese Möglichkeiten weitgehend erschöpft. Am anderen Ende der Skala zeigt sich aber auch, dass für Reaktionen in idealen Lösungen erst freie Enthalpiedifferenzen unter Standardkonzentrationen von -4kcal/mol Gewähr dafür bieten, dass vollständige Umsetzungen auch ohne einen Überschuss eines Reaktionspartners erreichbar sind (bei Einsetzen eines 10-fachen Überschuss eines Reaktionspartners ist bereits bei ca. -3kcal/mol ein vollständiger Umsatz möglich).

Hydroaminierungen von Propen mit Ammoniak sind experimentell untersucht worden[170,171]. Die bei diesen Experimenten erhaltenen Umsätze sind in den thermodynamischen Gleichgewichtsumsätzen gegenübergestellt. Man erkennt, dass keine der Versuchsansätze die thermodynamischen Grenzen vollständig ausreizt. Dies kann einerseits experimentelle Gründe, wie z.B. Nebenreaktionen, zu kurze Reaktionszeiten oder eine vorzeitige Inaktivierung des Katalysators haben. Andererseits liegen auch einige Unzulänglichkeiten in der Theorie verborgen, die insbesondere die Annahmen beim Aufstellen der thermodynamischen Gleichungen (Reaktionspartner sind ideale Gase, Enthalpie

Tabelle 22: Vergleich berechneter Gleichgewichtsumsätze mit experimentell erzielten Umsätzen bei der Hydroaminierung von Propen mit Ammoniak.

T [K]	Aminierungs- richtung	Rechnung ^a				Experiment
		ΔG^b [kcal/mol]	p_{Olefin}^c [bar]	p_{Amin}^c [bar]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
523	anti-Markovnikov	+7.7	530 ^d	49	3	0.00 ^e
	Markovnikov	+4.4			85	23 ^e
412	anti-Markovnikov	+3.6	6	8	1.4	0.6 ^f
	Markovnikov	+0.2			95	11.6 ^f

^a CCSD(T) Werte aus Tabelle 19; ^b Freie Enthalpie unter Standarddrücken;

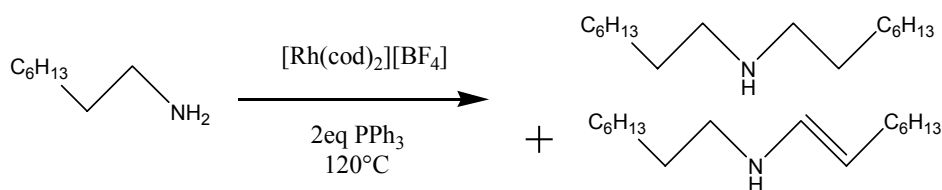
^c berechneter Partialdruck im Gleichgewicht;

^d experimenteller Aufbau hält den Partialdruck des Olefins konstant;

^e Daten aus [170]; ^f Daten aus [171]

und Entropie sind temperaturunabhängig) betreffen; schließlich ist experimentell bekannt, dass Ammoniak bei den angewendeten Drücken teilweise flüssig vorliegt, sich also mitnichten wie ein ideales Gas verhält. Dennoch sollten die berechneten thermodynamischen Umsätze als mögliche obere Schranken der Reaktion eine gute Richtschnur bilden. Daraus folgernd sind insbesondere bei den hohen Temperaturen, die die $\text{Na}(\text{NH}_2)$ Katalysatoren von Howk und Mitarbeitern [170] benötigen, keine vollständigen Umsätze mehr zu erreichen. *n*-Propylamin sollte bereits unter thermodynamischen Aspekten mit diesem Katalysator maximal als Nebenprodukt auftreten. Dass es experimentell gar nicht beobachtet wurde ist an Hand der theoretisch berechneten Umsätzen schon aus thermodynamischen Gründen verständlich.

Wenn die Hydroaminierung von α -Olefinen mit Ammoniak bei leicht erhöhter Temperatur tatsächlich thermodynamisch verboten ist, so sollte man, einen aktiven Katalysator vorausgesetzt, statt der Hydroaminierung die entsprechende Rückreaktion, also die Spaltung eines *n*-Alkylamins in Ammoniak und ein Olefin beobachten. In der Tat konnte Christian Hartung bei der Reaktion von 1- oder 2-Octylamin in Gegenwart des Aminierungskatalysators $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+/\text{PPh}_3$ bei 120°C die Bildung sowohl des oxidativen Aminierungsprodukts als auch des Hydroaminierungsprodukts von Octen mit Octylamin beobachten [354]:



Eine plausible Erklärung für die beobachteten Reaktionen ist die, dass durch die Rückreaktion der Hydroaminierung in situ gebildetes Octen am aktiven Katalysator mit im Überschuss vorhandenem Octylamin zum sekundären Amin reagiert. Dass die Aminierung von Octen mit Ammoniak unter den Reaktionsbedingungen thermodynamisch verboten ist, diejenige mit Octylamin aber stattfindet, ist ebenfalls im Einklang mit den Berechnungen: Die Aminierung mit sekundären Aminen ist deutlich exergonischer als diejenige mit NH₃ (vgl. Tabelle 18 und Tabelle 19), so dass diejenige mit primären Aminen den allgemeinen Trends folgend zwischen diesen beiden angesiedelt sein sollte.

Die in Tabelle 18 und Tabelle 19 zusammengefassten thermodynamischen Daten beziehen sich ausnahmslos auf die Gasphase; sie sind nicht automatisch auf Reaktionen in Lösung übertragbar. Um sie auf Lösungen anwenden zu können, müssten die entsprechenden Solvatationsenergien aller beteiligten Spezies berücksichtigt werden. Während die Reaktion in der Gasphase als Grenzwert einer Reaktion in ‚unendlich unpolarem‘ Lösungsmittel aufgefasst werden kann, bildet die Reaktion in Wasser als dem polarsten Standardlösungsmittel das andere Extrem einer Skala, auf der sich alle weiteren Lösungsmittel einordnen. Zu einer ganzen Reihe von Aminen und Olefinen sind die experimentell bestimmten thermodynamischen Daten für die Hydratation tabelliert[355]. Aus diesen Daten lassen sich entsprechende Korrekturterme berechnen, mit denen die berechneten thermodynamischen Daten in der Gasphase auf Reaktionen in Lösung übertragen werden können. Die Korrekturterme für die Reaktionen, für die die Solvatationsenergien aller Reaktionspartner bekannt sind, sind in Tabelle 23 zusammengestellt. Man erkennt, dass sich die Korrekturen mit rund -1.5kcal/mol in einer Größenordnung bewegen, die etwa dem Fehlerintervall der berechneten Gasphasendaten entspricht. Im Trend kann man aber erkennen, dass die Aminierungsreaktion durch die Solvation thermodynamisch leicht begünstigt wird. Wegen des positiven Vorzeichens des Korrekturterms zu ΔS wird vor allem die Temperaturabhängigkeit der Reaktion spürbar herabgesetzt. Da Wasser als Extremfall eines Lösungsmittels gelten muss, sollten die Korrekturen für gängige organische Lösungsmittel eher geringer als die hier berechneten sein. Die wichtige Botschaft aus Tabelle 23 ist somit, dass die in Tabelle 18 und Tabelle 19 berechneten Gasphasendaten ohne großen Genauigkeitsverlust auch für Reaktionen in

Tabelle 23: Experimentelle Korrekturen für Hydratationseffekte in kcal/mol.

Reaktion	$\Delta\Delta G^\circ_{\text{solv}}$	$\Delta\Delta H^\circ_{\text{solv}}$	$\Delta\Delta S^\circ_{\text{solv}}$
$\text{NH}_3 + \text{ethylen} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	-1.47	-1.38	0.30
$\text{NH}_3 + \text{propen} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	-1.35	1.29	8.85
$\text{NH}_3 + \text{propen} \rightarrow (\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3$		1.46	

organischen Lösungsmitteln herangezogen werden können. Andererseits lehrt die Erkenntnis aus Tabelle 21, dass bereits geringe Änderungen der thermodynamischen Daten unter bestimmten Bedingungen große Auswirkungen auf den Umsatz haben können. Man sollte also bei dem Transfer von Gasphasendaten in Lösung dann Vorsicht walten lassen, wenn die berechnete freie Enthalpie nahe an der Thermoneutralität liegt.

Zum Abschluss der Diskussion soll noch kurz auf einen methodischen Aspekt der Daten aus Tabelle 18 und Tabelle 19 eingegangen werden, der für die Genauigkeit der Daten aus den folgenden Kapiteln von Bedeutung ist. Beide Tabellen zeigen neben den berechneten Daten für ΔG auf CCSD(T)-Niveau auch die mit dem BP86-Funktional erhaltenen Werte. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist für die mit dem BP86-Funktional berechneten Enthalpien etwas schlechter als für die CCSD(T)-Werte, kann aber dennoch als gut bezeichnet werden. Allerdings greift die Kompensation der Fehler in ΔH und ΔS nicht so gut wie bei den CCSD(T)-Werten. Auch sind einige falsche Trends in ΔG von Markovnikov vs. anti-Markovnikov Paaren verschiedener Aminierungen auf BP86-Niveau zu beobachten, wobei die berechneten Energiedifferenzen in der Regel unter der statistisch signifikanten Schwelle von 2kcal/mol liegen. Außerdem fallen teilweise große Abweichungen zum an sich zuverlässigen CCSD(T)-Niveau auf. Ein Extremfall ist die Hydroaminierung von Styrol mit NHMe_2 . Die Differenz zwischen BP86 und CCSD(T) beträgt hier 10.8kcal/mol! Aminierungen von Ethylen oder Styrol mit Ammoniak werden hingegen auch auf BP86-Niveau gut beschrieben. Dies ist ein wichtiges Ergebnis im Hinblick auf die Genauigkeit der im Kapitel 4 diskutierten mechanistischen Studien.

Das B3LYP-Funktional, welches für organische Reaktionen verglichen mit BP86 als das signifikant genauer gilt, liefert im Vergleich zum Experiment bei mehreren getesteten Aminierungsreaktionen stets schlechtere Ergebnisse als das BP86-Funktional und wurde daher verworfen.

2.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die thermodynamischen Daten verschiedener Aminierungsreaktionen untersucht. Es wurden oxidative Aminierungen und Hydroaminierungen mit Ethylen, Styrol und Propen als Olefinkomponente und Ammoniak und Dimethylamin als Aminkomponente berechnet. Es konnte ein theoretisches Niveau gefunden werden, welches sehr gute Übereinstimmung der berechneten Daten mit dem Experiment zeigt. Die verbleibenden Fehler zeigen eine systematische Abweichung mit *maximalen* Fehlern von -1.3 kcal/mol bzw. -5 cal/mol in der Enthalpie- bzw. Entropieberechnung. Bei der freien Enthalpie kompensieren sich die Fehler bis auf einen maximalen Restfehler von 1 kcal/mol . Alle berechneten Aminierungsreaktionen sind unter Standardbedingungen exergonisch. Die thermodynamische Triebkraft jedoch ist mit -0.5 bis -14.8 kcal/mol deutlich geringer als bei anderen gängigen Katalysen. Oxidative Aminierungen sind stets exergonischer als korrespondierende Hydroaminierungen; ebenso sind Aminierungen mit sekundären Aminen stets exergonischer als solche mit Ammoniak. Die Aminierung von Ethylen ist stets exergonischer als die korrespondierende Aminierung substituierter Olefine. Lösungsmiteleinflüsse auf die berechneten Reaktionen können mit rund 1.5 kcal/mol als gering abgeschätzt werden. Die anti-Markovnikov-Hydroaminierung von Propen mit Ammoniak ist die Reaktion mit dem geringsten Gewinn an freier Enthalpie unter Standardbedingungen. Der große Entropieanteil der Reaktion bedeutet, dass für diese Reaktion bereits bei leicht erhöhten Temperaturen von 100°C die Anwendung höherer Drücke oder eines Überschusses eines der Reaktionspartner anzuwenden ist, um Umsätze über 50% erreichen zu können. Experimente von Christian Hartung deuten darauf hin, dass beim verwandten Octylamin bei 120°C die Rückreaktion zu Octen und Ammoniak die thermodynamisch begünstigte Reaktionsrichtung ist.

Für alle Reaktionen ist die Markovnikov- gegenüber der anti-Markovnikov-Orientierung thermodynamisch leicht bevorzugt. Thermodynamische Argumente können daher für die strikte anti-Markovnikov-Orientierung der Rh-katalysierten Aminierung ausgeschlossen werden. Auch kann keine Aminierung aus thermodynamischen Gründen per se ausgeschlossen werden. Anti-Markovnikov orientierte Hydroaminierungen substituierter Olefine mit Ammoniak sollten aber wegen der geringen thermodynamischen Triebkraft nur durch Anwendung von ‚Tricks‘ wie hohen Drücken oder Substratüberschüssen zu einem vollständigen Umsatz zu bewegen sein.

3. Komplexchemie kationischer Rh(I)-Verbindungen

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse zu den komplexchemischen Studien an Rh(I)-Verbindungen zusammengefasst. Die Untersuchungen gliedern sich in einzelne Projekte, die von den folgenden drei Leitfragen überspannt werden:

1. Welche Rh(I)-Spezies sind in der aktiven Katalysatormischung vorhanden und wie könnte man sie identifizieren?
2. Wie ordnen sich dreifach-, vierfach- und fünffach-koordinierte Rh(I)-Komplexe energetisch zueinander ein? Welche Koordinationsmodi sind möglich? Welche Komplexe oder Komplexklassen könnten möglicherweise in der aktiven Katalysatormischung gebildet werden?
3. Wie und wie gut kann man die experimentell verwendeten ‚großen‘ Liganden für die theoretischen Untersuchungen durch kleinere Modellliganden simulieren? Welche Auswirkungen hat das auf die Übertragbarkeit der Resultate?

Jedes Projekt besitzt einen eigenen Fokus und behandelt einen in sich abgeschlossen Teilaspekt. Entsprechend werden die Projekte in separaten Abschnitten diskutiert. Dank des einheitlichen theoretischen Niveaus sind alle Ergebnisse vollständig vernetzbar, was für die Beantwortung der Leitfragen von entscheidender Bedeutung ist. Die Zusammenfassung am Ende des Kapitels greift die wesentlichen Ergebnisse jedes Projekts im Hinblick auf die Leitfragen des Kapitels erneut auf.

3.1. Motivation und Vorgehen

Bevor eine theoretische Untersuchung der Elementarschritte einer Katalyse erfolgen kann, müssen einige essentielle Voraussetzungen geschaffen werden. Dazu zählen neben der Bestimmung eines adäquaten theoretischen Niveaus auch die Klärung der Frage, welche experimentellen Rahmenbedingungen modelliert werden müssen. So ist z.B. wichtig, ob Temperatur oder Lösungsmiteleinflüsse in den Berechnungen zu berücksichtigen sind oder ob experimentell verwendete Additive für die Rechnungen wesentlich sind. Während die eher technischen Fragen nach dem theoretischen Niveau im Kapitel 1 des Ergebnisteils diskutiert sind und die näherungsweise

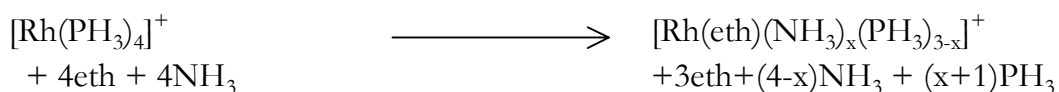
Berücksichtigung thermischer, d.h. entropischer Effekte für eine genaue Untersuchung des Katalysezyklus allein schon wegen der starken Entropieabhängigkeit der katalysierten Nettoreaktion erforderlich ist (Kapitel 2), sollen in diesem Kapitel die chemischen Rahmenbedingungen betrachtet werden. Hierbei ist die Frage nach der katalytisch aktiven Spezies das zentrale Problem. Leider konnten im Vorfeld dieser Arbeit keine experimentellen Aussagen zur katalytisch aktiven Spezies der Rh-katalysierten Aminierung gewonnen werden, die über eine allgemeine Charakterisierung (einkernig, kationisch, Rh(I)) hinausgehen, was mit der Vielzahl an Verbindungen in der Reaktionslösung, sowie deren durch rasche Austauschprozesse bedingter schlechter Identifizierbarkeit zusammenhängt. Da die Auswahl einer aktiven Spezies für die theoretischen Berechnungen essentiell ist, wurden in Zusammenarbeit mit Christian Hartung aus der Arbeitsgruppe Beller Anstrengungen unternommen, die Auswahl sowohl durch theoretische Arbeiten als auch durch experimentelle Untersuchungen mit Daten zu untermauern. Es wurde ein zweigleisiges Vorgehen angewendet: zum einen wurden Experimente durchgeführt, die die Ligandenaustauschprozesse jeweils für ein Teilspektrum der in der Reaktionslösung vorhandenen Spezies separat untersuchen. Die Experimente wurden durch theoretische Berechnungen unterstützt. Ziel der Rechnungen war es, ein Verfahren zu entwickeln, das eine Interpretation experimenteller Spektren an Hand theoretischer Daten ermöglicht. Parallel dazu wurden Berechnungen an Modellsystemen unterschiedlicher Größe durchgeführt, um rasch ein breites Spektrum möglicher Spezies abzudecken und Erfahrungen zur Genauigkeit solcher Modellstudien zu erlangen.

Die systematischen Modellstudien erlauben Aussagen, die weit über die reine Suche nach einem Modellsystem für die katalytisch aktiven Spezies hinausgehen. Als zentrales Konzept zum Vergleich der relativen Energien von Komplexen wurde die ‚Ligandenaustauschenergie‘ entwickelt. Sie ermöglicht eine einfache Einordnung eines Komplexes in einer Serie verwandter Verbindungen und bietet einen direkten Zugang zu weiteren wichtigen Daten. Ein einfaches Berechnungsschema erlaubt es, diese Ligandenaustauschenergie ohne weitere quantenchemische Rechnungen für neue Komplexe vorherzusagen und aus der Interpretation des Schemas selbst quantifizierbare Erkenntnisse über die Faktoren, die die relativen Energien kationischer Rh(I)-Komplexe bestimmen, zu erlangen.

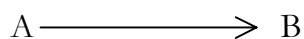
3.2. Das Konzept der Ligandenaustauschenergie

Im Rahmen der theoretischen komplexchemischen Studien wurde ein sehr breites Spektrum an Verbindungen berechnet und energetisch charakterisiert. Da für die gesamte Studie ein einheitliches theoretisches Niveau verwendet wurde, sind alle Daten direkt miteinander vergleichbar. So erhält man beispielsweise durch Berechnung einer vierfach-koordinierten Rh(I)-Spezies nicht nur ihre Energie relativ zu den anderen vierfach-koordinierten Spezies, sondern auch die Dissoziationsenergien aller Liganden (durch Vergleich mit den ebenfalls berechneten dreifach-koordinierten Spezies), den Energiegewinn für die Assoziation eines weiteren Liganden (durch Vergleich mit den fünffach-koordinierten Spezies), sowie den ‚Fehler‘ des Modellsystems (durch Vergleich mit den Rechnungen unter Verwendung der experimentell eingesetzten Ligandensysteme). In dieser Quervernetzbarkeit aller Ergebnisse dieses Kapitels liegt eine Stärke dieser Studie. Um von dieser Stärke optimalen Gebrauch machen zu können, wurde das Konzept der ‚Ligandenaustauschenergie‘ entwickelt. Grundidee der Ligandenaustauschenergie ist es, jede Struktur durch Angabe einer einzigen, chemisch sinnvollen Kenngröße energetisch zu charakterisieren. Aus dieser Kenngröße wiederum können alle interessanten Eigenschaften wie relative Energie, Dissoziationsenergie etc. durch einfache Differenzbildung berechnet werden.

Die Ligandenaustauschenergie L eines Komplexes ist definiert als die Reaktionsenergie der Reaktion, die einen grundsätzlich frei wählbaren Referenzkomplex in den betrachteten Zielkomplex überführt. Bezogen auf den in diesem Kapitel gewählten Referenzkomplex $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$ ist beispielsweise die Ligandenaustauschenergie von $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{PH}_3)_x(\text{NH}_3)_{3-x}]^+$ definiert als die Reaktionsenergie der Reaktion:



Die relative Energie zweier Komplexe A und B kann als die Reaktionsenergie aufgefasst werden, die aufgewendet werden muss um den Komplex A in den Komplex B zu überführen. Sie ergibt sich direkt aus der Differenz der Ligandenaustauschenergien der Komplexe A und B, d.h. für die Reaktion



gilt:

$$\Delta E = L_B - L_A$$

Dissoziationsenergien ergeben sich entsprechend in natürlicher Weise aus der Differenz der Ligandenaustauschenergie von gebundenem Komplex A vs. dissoziiertem Komplex B; Ligandenadditionsenergien entsprechen der Dissoziationsenergie mit umgekehrtem Vorzeichen. Unter Verwendung eines Inkrementsystems das an Hand der Art und Anordnung der Liganden die Ligandenaustauschenergie eines Komplexes vorhersagen kann ist es sogar möglich, die relative Stabilität und alle weiteren aus der Ligandenaustauschenergie berechenbaren Eigenschaften eines neuen, nicht berechneten Komplexes vorherzusagen.

3.3. Verwandte Untersuchungen

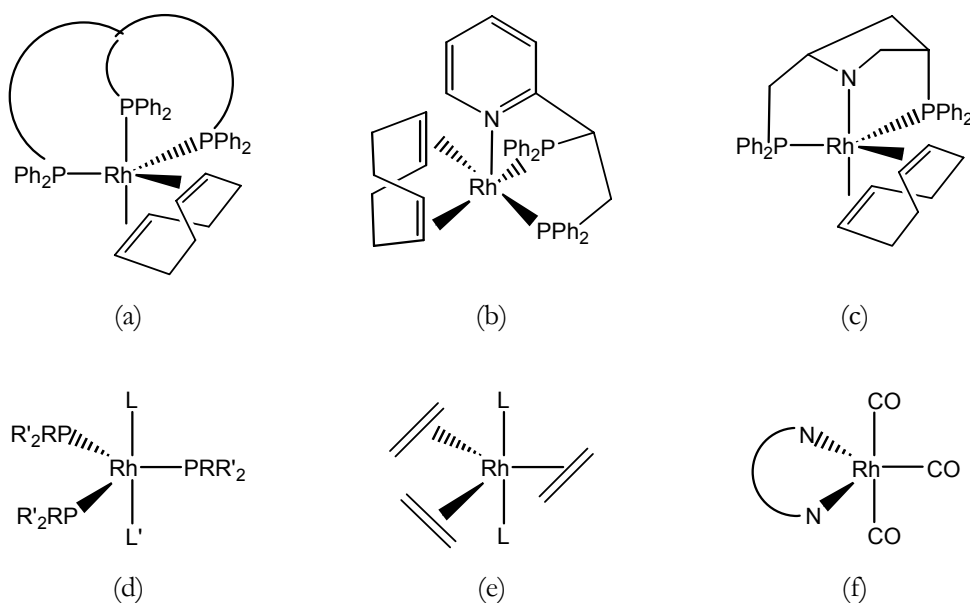
3.3.1. Kationische Rhodium-Komplexe

Die Komplexchemie des Rhodiums hat nicht zuletzt wegen der herausragenden Bedeutung des Metalls in der homogenen Katalyse in den letzten 30 Jahren eine breite koordinationschemische Untersuchung erfahren[356,357]. Die bekanntesten Beispiele solcher Katalysen sind die katalytische Hydrierung (z.B. Wilkinson-Hydrierung[358] mit $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ oder Monsanto L-dopa Prozess[359] als enantioselektive Hydrierung), Hydroformylierung (z.B. Union-Carbide Verfahren mit $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ oder Monsanto-Essigsäure-Verfahren zur Carbonylierung von Methanol mit *cis*- $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$). Im Fokus der komplexchemischen Untersuchungen standen daher die Verbindungsklassen, die in Zusammenhang mit diesen Katalysen von Bedeutung sind, also Rh-Komplexe mit Wasserstoff-, Phosphan-, Carbonyl- oder Halogenidliganden. Entsprechend ist die Komplexchemie mit diesen Liganden verhältnismäßig gut untersucht. Weniger Aufmerksamkeit haben Komplexe mit Amin- oder Amidliganden erfahren. [360].

Kationische Rh(I)-Komplexe haben sich als potente Katalysatoren in der Rh-katalysierten Aminierung erwiesen (Teil III). Diese Komplexe bevorzugen, wie das Lehrbuchwissen zu d^8 -Verbindungen der schwereren Homologen der Co- und Ni-Gruppe erwarten lässt, eine quadratisch-planare Koordination mit einer low-spin 16-Valenzelektronenkonfiguration. Es sind aber auch eine größere Zahl fünffach-koordinierter Rh(I)-Verbindungen mit einer 18-Valenzelektronenkonfiguration bekannt[356,357]. Der fünfte Ligand ist allerdings deutlich schwächer gebunden und zudem aus sterischen und entropischen

Gründen destabilisiert. Entsprechend besitzen die meisten strukturell charakterisierten Systeme mindestens einen mehrzähligen Liganden. Es existieren aber auch einige Beispiele fünffach-koordinierter Rh(I)-Komplexe mit Liganderegimen, die ausschließlich einzählige Liganden enthalten. Diese Komplexe zeichnen sich durch eine Mischung aus sterisch kompakten, stark bindenden Liganden wie z.B. Hydrid, Acetylid oder Carbonyl und Liganden mit starken π -Akzeptoreigenschaften aus. Einige Beispiele von fünffach-koordinierten Komplexen mit Olefin-, N- und P-Liganden sind in Abbildung 14 gezeigt.

Dreifach-koordiniertes Rh(I) tritt dann auf, wenn das angebotene Liganderegime sterisch so anspruchsvoll ist, dass nur drei Liganden in der Ebene der quadratisch-planaren Koordination Platz finden. Beispiele für



- (a) cod-Komplex mit tridentaten Phosphanliganden. Kristallstrukturen in [361].
 (b) cod-Komplex mit tridentatem Pyridin-bisphosphanliganden in fast quadratisch-pyramidalen Anordnung. Kristallstruktur in [362].
 (c) cod-Komplex mit tridentatem Amin-bisphosphanliganden. Kristallstruktur in [363].
 (d) fünffach-koordinierte Phosphankomplexe mit ausschließlich monodentaten Liganden: $L=CO$, $L'=PRR'_2$ mit $R=Ph$, $R'=Me$ [364], $R=R'=OMe$ [365,366], $R=H$, $R'=Ph, Et$ [367]; $L=L'=CO$, $R=R'=Ph$ [336,368], $R=R'=Me$ [368]. Kristallstrukturen für $L=H$, $L'=PR'_2R$ und $R=R'=Ph$ [339,340] oder $R=Me$, $R'=Ph$ bzw. $R=Ph$ und $R'=Me$ [369] sowie $L=H$, $L'=CO$ mit $R=R'=Ph$ [370].
 (e) fünffach-koordinierte Ethylenkomplexe mit monodentaten Liganden $L=MeCN$ [371] bzw. $L=PMe_3$ [372].
 (f) fünffach-koordinierter Komplex mit $NN=Bipy$ bzw. 1,10-Phenanthrolin [373].

Abbildung 14: Einige experimentell bekannte fünffach-koordinierte kationische Rh(I)-Komplexe mit cod, Phosphan und Aminliganden.

solche 14VE-Komplexe sind das $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$ Kation, welches gegen Addition eines weiteren PPh_3 stabil ist[336,337] oder das $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{N}(\text{TMS})_2]^+$ [374]. Dass die Dreifachkoordination sterisch bedingt ist, kann daran abgelesen werden, dass im ersteren Fall bei Angebot eines kleinen Liganden wie z.B. NH_3 eine Ergänzung der Koordinationssphäre auf vier Liganden erfolgt[338] und im letzteren Fall bei Verwendung eines sterisch weniger anspruchsvollen Amids wie z.B. Anilid die Koordinationssphäre des Metalls durch Ausbildung eines N-überbrückten Dimers auf vier Liganden ergänzt wird[258].

Einige der in diesem Kapitel berechneten Komplexe sind kristallographisch charakterisiert. Ein Vergleich der berechneten und gemessenen Strukturdaten findet sich in Kapitel 1.3 des Ergebnisteils.

3.3.2. NMR-chemische Verschiebungen

Bezüglich der relativen Energien verschiedener Rh(I)-Verbindungen konnten weder theoretische noch experimentelle Arbeiten identifiziert werden, die sich mit der Untersuchung der in diesem Kapitel diskutierten Komplexe beschäftigen. Im Gegensatz dazu ist die Berechnung chemischer Verschiebungen des Rhodiums in Komplexen mit Phosphanen und Aminen gut untersucht[301-304,306]. Auch ist eine umfangreiche Anzahl experimenteller Daten vorhanden[302,304,306,375,376]. Interessanterweise verwenden die experimentellen Arbeiten stets mindestens einen chelatisierenden Liganden – möglicherweise um übermäßig raschen Austauschprozessen und den damit verbundenen Problemen aus dem Wege zu gehen. Bühl konnte in einer Reihe von Arbeiten eindrucksvoll zeigen, dass das von ihm vorgeschlagene Protokoll[301] aus Geometrieoptimierung und Berechnung der ^{103}Rh -chemischen Verschiebungen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment liefert[301,302,306]. Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Verschiebungen liegen üblicherweise unter 100ppm[306], was bei einem typischen Verschiebungsbereich von rund 4000ppm für Rh als sehr gut eingestuft werden kann. Aus diesem Grund wurde das Verfahren von Bühl für die Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit weitgehend übernommen (siehe Teil IV, Kapitel 4 für Details). Systematische Studien zum Verhältnis von ^{103}Rh -Verschiebungen und verschiedenen Geometrieparametern belegen eine starke Abhängigkeit der Verschiebung von der berechneten Geometrie. So berechnet Bühl beispielsweise eine Abhängigkeit der ^{103}Rh -chemischen Verschiebung von rund 10300ppm/Å bezogen auf den Rh-P bzw. Rh-Olefin

Abstand in $[L_2Rh(acac)]$ ($L = PH_3, C_2H_4$) [304,306] und 3600ppm/Å bezogen auf den Rh-N Abstand [302] in $[Rh(cod)(NH_3)_2]^+$.

Auch zur Berechnung von ^{31}P -chemischen Verschiebungen mit Dichtefunktionalmethoden existieren einige Arbeiten [377-380]. Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment bei den Testkomplexen $[TM(CO)_5PR_3]$ ($TM = Cr-W, R = H, Me, F, Cl$ [380] bzw. $TM = Cr, Mo, R = H, Me, Ph, F, Cl$) [379] sind für die erste und zweite Übergangsmetallreihe bei den ‚organischen‘ Phosphanen PH_3, PMe_3, PPh_3 mit 0-6ppm erfreulich klein, bei den Komplexen des Wolframs sind deutlich größere Abweichungen zu verzeichnen. Letzteres ist möglicherweise auf die fehlende Berücksichtigung relativistischer Spin-Bahnkopplungen zurückzuführen [305,380]. Bei den Komplexen der Phosphorhalogeniden ($R = F, Cl$) sind die Abweichungen mit rund 10-20ppm deutlich größer als bei den ‚organischen‘ Phosphanen. Während die komplexierten Phosphane insgesamt recht gut berechnet werden, sind die Abweichungen bei den freien Phosphanen deutlich größer: Die relativen Differenzen zwischen berechneten und gemessenen ^{31}P Verschiebungen der freien ‚organischen‘ Phosphane sind mit 8-20ppm ähnlich groß wie der Fehler in den relativen Verschiebungen zweier berechneter Phosphane. Insbesondere bei den Phosphorhalogeniden PX_3 ($X = F-I$) werden extreme Abweichungen berechnet [377-379], die teilweise zu qualitativ falschen Trends in den relativen Verschiebungen der Phosphane untereinander führen. Diese Abweichungen können mit der unphysikalischen Selbstaustauschwechselwirkung in Verbindung gebracht werden, unter der die gängigen Dichtefunktionale leiden [378].

3.4. Untersuchungen an Modellsystemen

Bevor eine quantenchemische Untersuchung eines Reaktionsmechanismus stattfinden kann, muss zunächst ein bestimmtes Molekül als (postulierte) aktive Spezies festgelegt werden. Da im Vorfeld dieser Arbeit nur eine allgemeine Charakterisierung als einkerniger, kationischer Rh(I)-Komplex erfolgte, galt die erste Phase der Promotion einem Screening aller denkbaren Spezies, die diese allgemeinen Kriterien erfüllen und mit dem angebotenen Ligandregime aufgebaut werden können. Ziel war es, möglichst rasch einen Überblick über die möglichen Verbindungen zu erlangen, um einen geeigneten Kandidaten als aktive Spezies für die mechanistischen Untersuchungen aus Kapitel 4 auswählen zu können. Die Daten aus diesem und den folgenden

Abschnitten entstammen aus den frühen Studien. Da die vorhandene Rechenzeit in der Anfangsphase der Promotion eng begrenzt war (der überwiegende Teil der Daten dieses Abschnitts wurden auf einem Dual-Pentium 200MHz berechnet), wurde auf das kleinstmögliche Modellsystem aus Rh(I) mit den Liganden PH_3 als Phosphanmodell, NH_3 als Aminmodell und Ethylen als Modell sowohl für Styrol (ein Ethylen) als auch für cod (2 *cis*-ständig angeordnete Ethylenmoleküle) verwendet. Um weitere Rechenzeit einzusparen, wurde bei der Geometrieoptimierung auf die Verwendung von Polarisationsfunktionen an den Wasserstoffatomen der PH_3 - und NH_3 - Modellliganden sowie am Phenylkern des Styrols verzichtet, was eine Reduktion der Größe des Basissatzes um knapp ein Drittel und damit etwa einer Halbierung der Rechenzeit entspricht. Dass diese Verkleinerung des Basissatzes mit großer Wahrscheinlichkeit keine signifikante Verschlechterung der Ergebnisse bedeutet, wurde an Hand der Modellkomplexe $[\text{Rh}(\text{PH}_3)]_4^+$, $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_3]^+$ und $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_4]^+$ überprüft: berechnet man die Komplexe einmal mit und einmal ohne Polarisationsfunktionen am Wasserstoff, so verkürzt sich bei Verwendung von Polarisationsfunktionen erwartungsgemäß die X-H Bindung bei gleichzeitiger leichter Verlängerung der Rh-X Bindung. Die Bindungslängenveränderungen sind mit durchschnittlich 0.002\AA bei einer maximalen Veränderung von 0.006\AA gering und ihr Einfluss auf die angegebenen Energien ist mit 0.3kcal/mol gut eine Zehnerpotenz kleiner als die Genauigkeit des verwendeten Dichtefunktional (Kapitel 1.4).

Im Rahmen der Studie wurden alle denkbaren dreifach- und vierfach-kordinierten Rh(I)-Komplexe berechnet, die sich aus cod (zwei Ethylen in *cis*-Stellung), Morpholin (NH_3) und Phosphan (PH_3) aufbauen lassen. Die vierfachen Spezies sind in Abschnitt 3.4.1, die dreifachen Spezies in Abschnitt 3.4.2 diskutiert. Zusätzlich wurden alle denkbaren fünffach-kordinierten Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{PH}_3)_x(\text{NH}_3)_{3-x}]^+$ untersucht, von denen ausgehend wiederum die in Abschnitt 3.4.4 dargestellten Styrolkomplexe abgeleitet wurden. Durch die Modellstudien zum Reaktionsmechanismus aus Kapitel 4 Motiviert wurden später die fünffach-kordinierten Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{PH}_3)_x(\text{NH}_3)_{4-x}]^+$ sowie einige fünffach-kordinierte Ethylenkomplexe mit den realen Liganden Morpholin und PPh_3 berechnet. Diese Daten sind im Abschnitt 3.4.3 beschrieben.

3.4.1. Vierfach-koordinierte Modellkomplexe

Geometriedaten

Ziel der Untersuchungen war es, einen Überblick über die vorhandenen Spezies, die auftretenden Struktur motive und deren energetische Lage zu erlangen. Dem systematischen Ansatz der Arbeit folgend wurden alle denkbaren Anordnungen der Liganden in den drei möglichen Strukturtypen ‚quadratisch-planar‘, ‚tetraedrisch‘ und ‚trigonal pyramidal‘ getestet. Lediglich bei den olefinhaltigen Modellkomplexen wurde auf die tetraedrische und trigonal pyramidale Anordnung verzichtet, da bei den übrigen Verbindungsklassen kein einziger Komplex mit dem entsprechenden Strukturtypus erhalten werden konnte. Die untersuchten Strukturtypen sind in Abbildung 15 gezeigt. Es wurden 28 Startgeometrien in 60 unterschiedlichen Symmetrien bzw. Anordnungen der Wasserstoffatome erprobt. Entgegen dem in dieser Arbeit üblichen Verfahren wurde aus Gründen der Rechenzeiterparnis die Geometrieoptimierung der Komplexe in der jeweils höchstmöglichen Symmetrie durchgeführt. Wurde bei dieser Optimierung kein Minimum lokalisiert, wurde die Symmetrie solange erniedrigt, bis ein Minimum gefunden wurde. Auf eine systematische Untersuchung der Anordnung der Wasserstoffatome in den XH_3 -Liganden wurde im allgemeinen verzichtet, da die Unterschiede zwischen zwei Minima mit unterschiedlicher Orientierung einer XH_3 -Gruppe unter 0.3kcal/mol lagen.

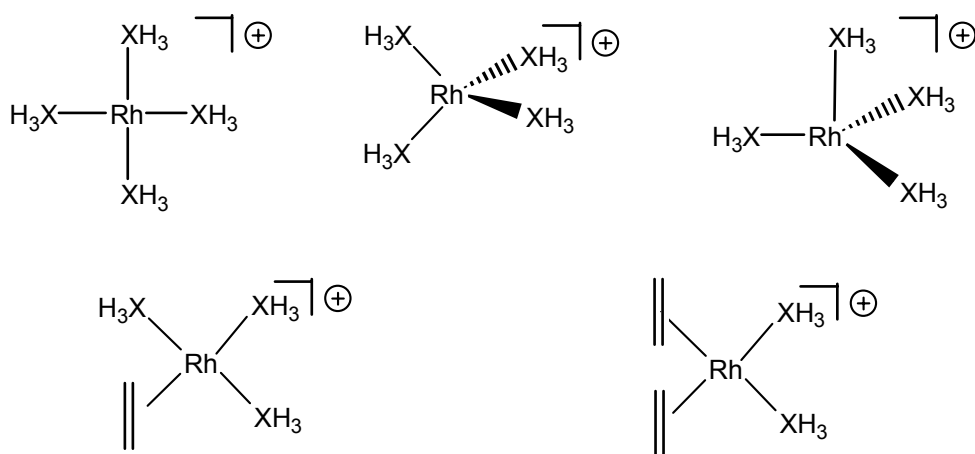


Abbildung 15: Verwendete Startstrukturen zur Geometrieoptimierung vierfach-koordinierter, kationischer Rh(I)-Modellkomplexe. Als Belegung von XH_3 wurden alle denkbaren Permutationen von PH_3 - und NH_3 -Liganden eingesetzt.

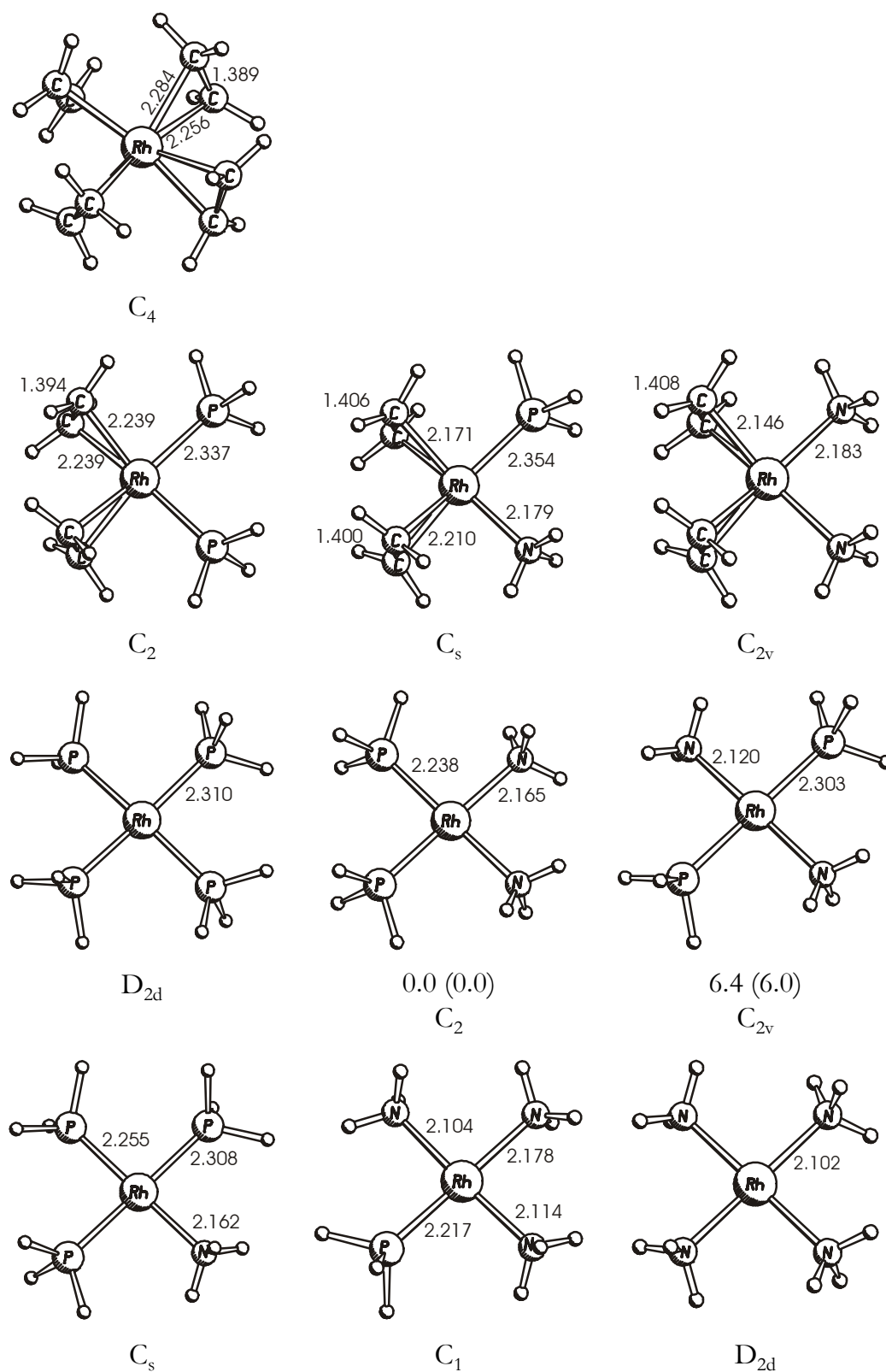


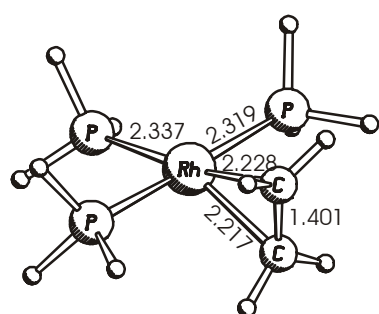
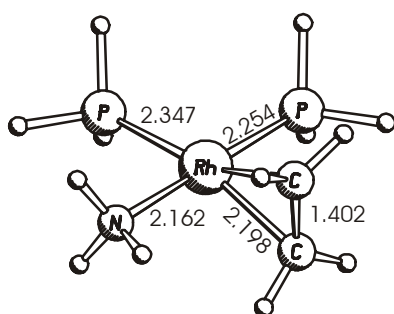
Abbildung 16: Symmetrie, Bindungslängen[Å] und relative Energien von Isomeren [kcal/mol, ohne (mit) ZPE] kationischer Modellkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)_x(\text{PH}_3)_{2-x}]^+$ und $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_x(\text{PH}_3)_{4-x}]^+$.

Tabelle 24: Metall-Ligand Bindungslängen in quadratisch-planaren Rh(I)-Komplexen aus Abbildung 16 in Abhängigkeit vom *trans*-Liganden und Tendenz der Bindungslänge bei zunehmender Anzahl an *cis*-NH₃-Liganden.

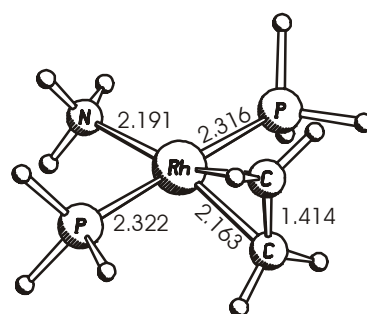
Ligand	Metall-Ligand Abstand [Å] , Tendenz bei zunehmender Anzahl <i>cis</i> -NH ₃ -Liganden			
	trans zu Eth	trans zu PH ₃	trans zu NH ₃	
Eth	2.256	2.210-2.239 ↓	2.146-2.171 ↓	
PH₃	2.337-2.354 ↑	2.303-2.310 ↓	2.217-2.238 ↓	
NH₃	2.179-2.183 ↑	2.162-2.178 ↑	2.102-2.120 ↓	

Die Geometriedaten der berechneten Modellkomplexe mit *cis*-Diolefin, PH₃ und NH₃ sind in Abbildung 16 gezeigt. Sie besitzen erwartungsgemäß alle eine quadratisch-planare Struktur. Es konnten lediglich einige trigonal pyramidale Strukturen des Typs [Rh(PH₃)_x(NH₃)_{4-x}]⁺ (x=0-3) gefunden werden, die ausnahmslos hochenergetische Übergangszustände höherer Ordnung sind. Die berechneten Metall-Ligandabstände liegen im erwarteten Bereich und zeigen klare und einheitliche Trends, die in Tabelle 24 zusammengefasst sind. Die Metall-Ligand Bindungslänge hängt maßgeblich von der Natur des *trans*-ständig angeordneten Liganden ab. Für alle Liganden Ethylen, PH₃ und NH₃ gleichermaßen verringert sich der Metall-Ligandabstand, wenn man den *trans*-Liganden in der Abfolge Ethylen>PH₃>NH₃ variiert. Die Variation der *cis*-Liganden hat ebenfalls einen systematischen, jedoch deutlich kleineren Einfluss auf die Metall-Ligand Bindungslänge. Die Erhöhung der Anzahl an *cis*-ständigen NH₃-Liganden führt zu einer Verkürzung des Metall-Ligandabstands, allerdings nicht bei allen Liganden: sind zwei unterschiedliche Liganden *trans*-ständig zueinander angeordnet, so treten sie in ‚Konkurrenz‘ um den *cis*-Effekt des NH₃-Liganden. Bei dieser ‚Konkurrenz‘ reagiert der ‚stärkere‘ Ligand mit Bindungsverkürzung, während der ‚schwächere‘ Ligand eine Bindungsverlängerung zeigt. Die relative ‚Stärke‘ verringert sich ebenfalls in der Reihenfolge Ethylen>PH₃>NH₃. Beide Effekte folgen damit streng der Reihenfolge der π -Akzeptorfähigkeit der Liganden.

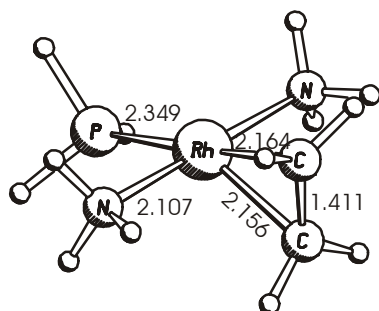
Abbildung 17 zeigt die berechneten Strukturen der Komplexe des Typs [Rh(eth)(PH₃)_x(NH₃)_{3-x}]⁺. Die beobachteten Veränderungen in den Metall-Ligandabständen folgen den im vorangegangenen Absatz beschriebenen

 C_s 

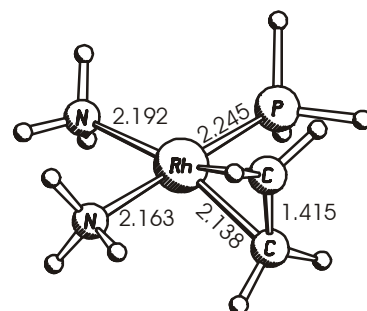
0.0 (0.0)

 C_s 

1.8 (1.6)

 C_s 

4.0 (4.0)

 C_s 

0.0 (0.0)

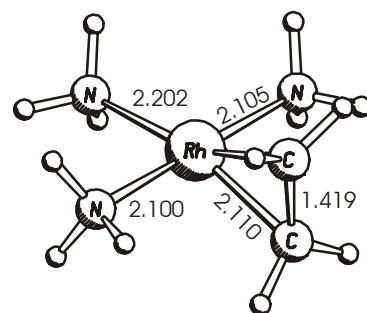
 C_s  C_s

Abbildung 17: Symmetrie, Bindungslängen[Å], relative Energien von Isomeren [kcal/mol, ohne (mit) ZPE] kationischer Modellkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_x(\text{PH}_3)_{3-x}]^+$ ($x=0-3$).

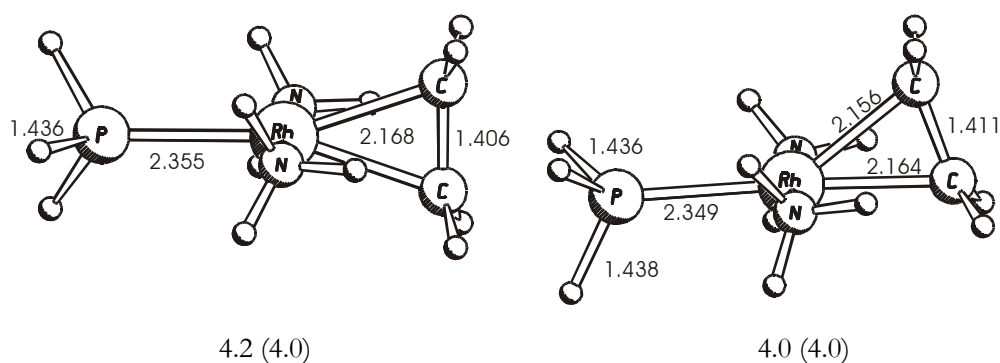


Abbildung 18: Relative Energie[kcal/mol, ohne (mit) ZPE] bezogen auf *cis*-[Rh(eth)(NH₃)₂(PH₃)]⁺ und Geometriedaten[Å] der beiden C₂-symmetrischen Isomere des *trans*-[Rh(eth)(NH₃)₂(PH₃)]⁺. Die unsymmetrische Koordination des Olefins wird durch das verwendete theoretische Niveau stark übertrieben.

Trends. Die Komplexe zeigen ausnahmslos C_s-Symmetrie, wobei zwei unterschiedliche Symmetrieebenen vorliegen können: im einen Fall befindet sich die Spiegelebene in der Molekülebene, so dass die beiden Kohlenstoffatome des Olefins symmetrieäquivalent sind. Im anderen Fall verläuft die Spiegelebene senkrecht zur Molekülebene, was die beiden Liganden *cis* zum Olefin symmetrieäquivalent werden lässt. Entscheidend für die Symmetrie ist die Orientierung der zum Olefin *trans*-ständigen XH₃-Gruppe, da ein Wasserstoffatom der Gruppe stets in der Spiegelebene liegen muss. Beide Orientierungen des ausgezeichneten Wasserstoffs können für alle Komplexe beobachtet werden, jedoch ist der Energieunterschied mit maximal 0.2kcal/mol sehr gering. In den Fällen mit einem PH₃-Liganden in *trans*-Position zum Olefin tritt eine geometrische Besonderheit auf: dreht man eine P-H Bindung des *trans*-Liganden in die Ebene des Olefins, so wechselt das Olefin von einem symmetrischen in einen unsymmetrischen Bindungsmodus, bei dem sich ein Kohlenstoffatom fast bis in die Molekülebene verlagert, während das andere Kohlenstoffatom auf der der P-H Bindung entgegengesetzten Seite quasi ‚von oben‘ an das Rhodium komplexiert. Der Effekt verstärkt sich, je mehr *cis*-ständige NH₃-Liganden koordiniert sind. Für den Komplex [Rh(eth)(NH₃)₂(PH₃)]⁺ sind die beiden Isomere in Abbildung 18 gezeigt. Der Energieunterschied zwischen den beiden Rotameren ist vernachlässigbar. Interessanterweise wird eine unsymmetrische Koordination des Ethylens jedoch auch experimentell beobachtet: Krukowka und Taube finden im *cis*-[Rh(PPh₃)₂(CH₃COCH₃)(C₂H₄)] [PF₆], dem Präkatalysator der Hydroaminierung von Ethylen, eine Koordination des Ethylens, in der sogar

beide Kohlenstoffatome ‚unterhalb‘ der durch das Rhodium und die übrigen Liganden aufgespannten Ebene liegen[381,382]. Eine genauere Untersuchung der geometrischen Veränderungen offenbart allerdings, dass das Ausmaß der durch den PH_3 -Liganden hervorgerufenen Verzerrung von dem verwendeten theoretischen Verfahren stark übertrieben wird, da der Effekt bei Basissatzvergrößerung oder Wechsel des Dichtefunktional zu B3LYP fast vollständig verschwindet. Offenbar übt ein *trans*-ständiger Acetonligand verglichen mit einem *trans*-ständigen PH_3 einen stärkeren Einfluss auf das Olefin aus.

Ligandenaustauschenergien

In Tabelle 25 sind die Ligandenaustauschenergien der berechneten vierfach-koordinierten Komplexe zusammengestellt. Während die Dichtefunktionalenergien unter Einschluss der Nullpunktsschwingungskorrektur (Angaben in Klammern) von den angegebenen Daten die größte Genauigkeit besitzen, soll die Diskussion auf die Ligandenaustauschenergien ohne Nullpunktsschwingungsenergien beschränkt bleiben, da dieses Niveau für alle in diesem Kapitel behandelten Verbindungen berechnet werden konnte und die Änderungen aus der Nullpunktsschwingungskorrektur gering sind.

Tabelle 25: Berechnete Ligandenaustauschenergien vierfach-koordinierter Rh(I)-Modellverbindungen.

Verbindung	L ^a	Verbindung	L ^a
$[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$	0.0 (0.0)	$[\text{Rh}(\text{eth})(\text{PH}_3)_3]^+$	7.9 (7.7)
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_3]^+$	1.6 (2.8)	<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_2]^+$	6.5 (7.0)
<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$	2.1 (4.0)	<i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_2]^+$	8.3 (8.6)
<i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$	8.5 (10.4)	<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)]^+$	5.3 (6.5)
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{PH}_3)]^+$	8.4 (10.6)	<i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)]^+$	9.4 (10.5)
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^+$	14.8 (17.7)	$[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_3]^+$	7.5 (9.3)
$[\text{Rh}(\text{eth})_4]^+$	36.3 (35.3)		
$[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{PH}_3)_2]^+$	17.0 (16.1)		
$[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)]^+$	14.2 (14.3)		
$[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)_2]^+$	9.9 (10.9)		

^a Ligandenaustauschenergie bezogen auf $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$. Die Angaben in Klammern bezeichnen Ligandenaustauschenergien inklusive Nullpunktsschwingungskorrekturen (ZPE).

Die berechneten Ligandenaustauschenergien überstreichen zwar einen Bereich von über 36kcal/mol, jedoch liegen über 75% der berechneten Komplexe im Bereich von 0-10kcal/mol um das globale Energieminimum der Serie. Dies ist qualitativ in Einklang mit der experimentellen Aussage, dass eine Vielzahl an Spezies gleichzeitig in Lösung vorhanden sind. Die drei Komplexe $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_3]^+$ und *cis*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$ bilden die Gruppe der energieniedrigsten Spezies, die mit 0-3kcal/mol energetisch untereinander kaum differenziert sind. Energetisch davon nur wenig separiert liegen die Isomere des $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)]^+$ und $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_2]^+$, in denen die beiden gleichen Liganden jeweils *cis*-ständig angeordnet sind. Ihre Ligandenaustauschenergie ist mit +5 bis +6.5kcal/mol ebenfalls noch recht nahe am berechneten energieniedrigsten Komplex $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$. Die Hälfte der berechneten Komplexe bewegt sich in einem energetisch sehr engen Bereich von +7.5 bis +10kcal/mol und ist damit von der Gruppe der energieniedrigsten Spezies signifikant abgehoben. Für einen katalytischen Prozess, der bei 60-120°C abläuft, ist diese Energiedifferenz aber noch durchaus überbrückbar.

Dank der systematischen Natur der Studie kann man neben dem Vergleich einzelner Komplexe auch Aussagen über die relative Bindungsstärke der Liganden machen. Betrachtet man die Komplexe $[\text{RhL}_4]^+$ mit vier gleichen Liganden L, so legen die Ligandenaustauschenergien von 36.3, 14.8 und 0.0kcal/mol für L=eth, NH₃ und PH₃ eine eindeutige Stabilitätsfolge der Liganden in der Reihe PH₃>NH₃>eth nahe. Betrachtet man die übrigen Ligandenaustauschenergien näher, so muss man allerdings feststellen, dass obige scheinbar eindeutige Abfolge allenfalls eine Tendenz darstellt, die keineswegs immer erfüllt sein muss. Für jede der drei relativen Stabilitäten PH₃>NH₃, NH₃>eth und PH₃>eth lassen sich Beispiele finden, in denen der Ligandenaustausch des vermeintlich stabileren gegen den vermeintlich instabileren Liganden Energie freisetzt. Die Stabilität eines Liganden im Komplex und damit auch die Stabilitätsabfolge wird offenbar entscheidend von der Zusammensetzung des gesamten Ligandregimes im betrachteten Komplex beeinflusst: Eine genauere Analyse ist im Rahmen des Inkrementsystems zur Berechnung von Ligandenaustauschenergien möglich, das in Abschnitt 3.4.5 näher erläutert wird.

3.4.2. Dreifach-koordinierte Modellkomplexe

Die erste Motivation zur Berechnung dreifach-koordinierter Komplexe lag in der Frage, in wieweit sie energetisch gegenüber den vierfach-koordinierten Verbindungen konkurrenzfähig sind. Entsprechend standen für die Untersuchungen die Komplexe mit den Modellliganden für das *cod* (zwei *cis*-ständige Ethylenliganden), *mor* (NH_3) und Phosphan (PH_3) im Vordergrund. Später wurde noch der Komplex $[\text{Rh}(\text{eth})_3]^+$ hinzugenommen, da er für die Aufstellung des Inkrementsystems (Abschnitt 3.4.5) essentiell ist.

Geometriedaten und Ligandenaustauschenergien

Zur Geometrieoptimierung wurden zwei mögliche Strukturtypen (‘T-förmig’ und ‘trigonal planar’) als Startgeometrien ausgewählt. Die resultierenden Startstrukturen sind schematisch in Abbildung 19 zusammengefasst. Dabei wurde, wie bei den vierfach-koordinierten Komplexen auch, zunächst die höchstmögliche Symmetrie erprobt, die bei Antreffen eines Übergangszustands bis zum Erreichen des ersten Minimums verändert bzw. erniedrigt wurde. Insgesamt wurden 20 Strukturen in 26 Anordnungen der XH_3 -Gruppen berechnet.

Die berechneten Geometriedaten sind in Abbildung 20 zusammengestellt. Alle Isomere zeigen ausnahmslos eine T-förmige Struktur mit Bindungswinkeln um 90° für benachbarte und 180° für gegenüberliegende Liganden. Trigonal planare Anordnungen konnten in keinem Fall gefunden werden. Die berechneten Bindungslängen bewegen sich im erwarteten Bereich und folgen fast

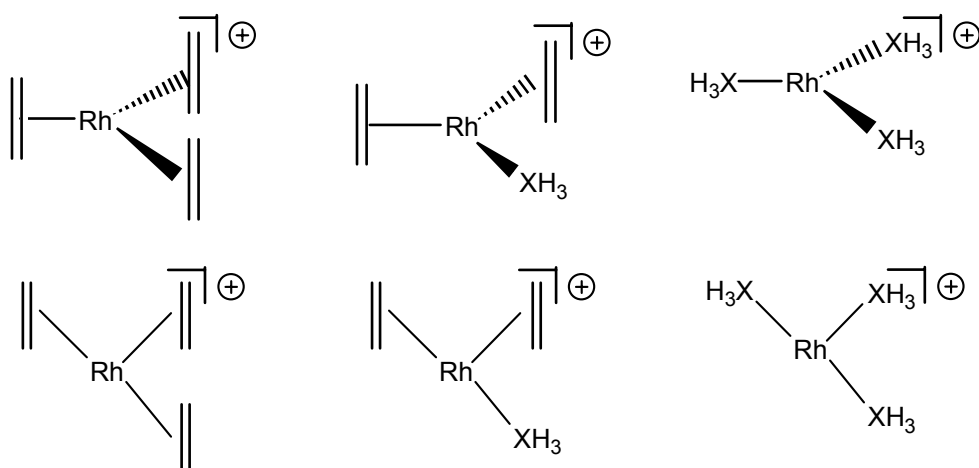


Abbildung 19: Verwendete Startstrukturen zur Geometrieoptimierung dreifach-koordinierter, kationischer Rh(I)-Modellkomplexe. Als Belegung von XH_3 wurden alle denkbaren Permutationen von PH_3 - und NH_3 -Liganden eingesetzt.

vollständig den bei den vierfach-koordinierten Komplexen beobachteten Trends (Abschnitt 3.4.1). Besitzt ein Ligand keinen *trans*-ständigen Bindungspartner, so ist seine Bindungslänge signifikant verkürzt. Ethylen und NH_3 mit *trans*-ständigen Liganden sind in dreifach-koordinierten Komplexen stets etwas enger gebunden als in den zugehörigen vierfach-koordinierten Verbindungen, während beim PH_3 die Rh-P Bindung leicht verlängert ist.

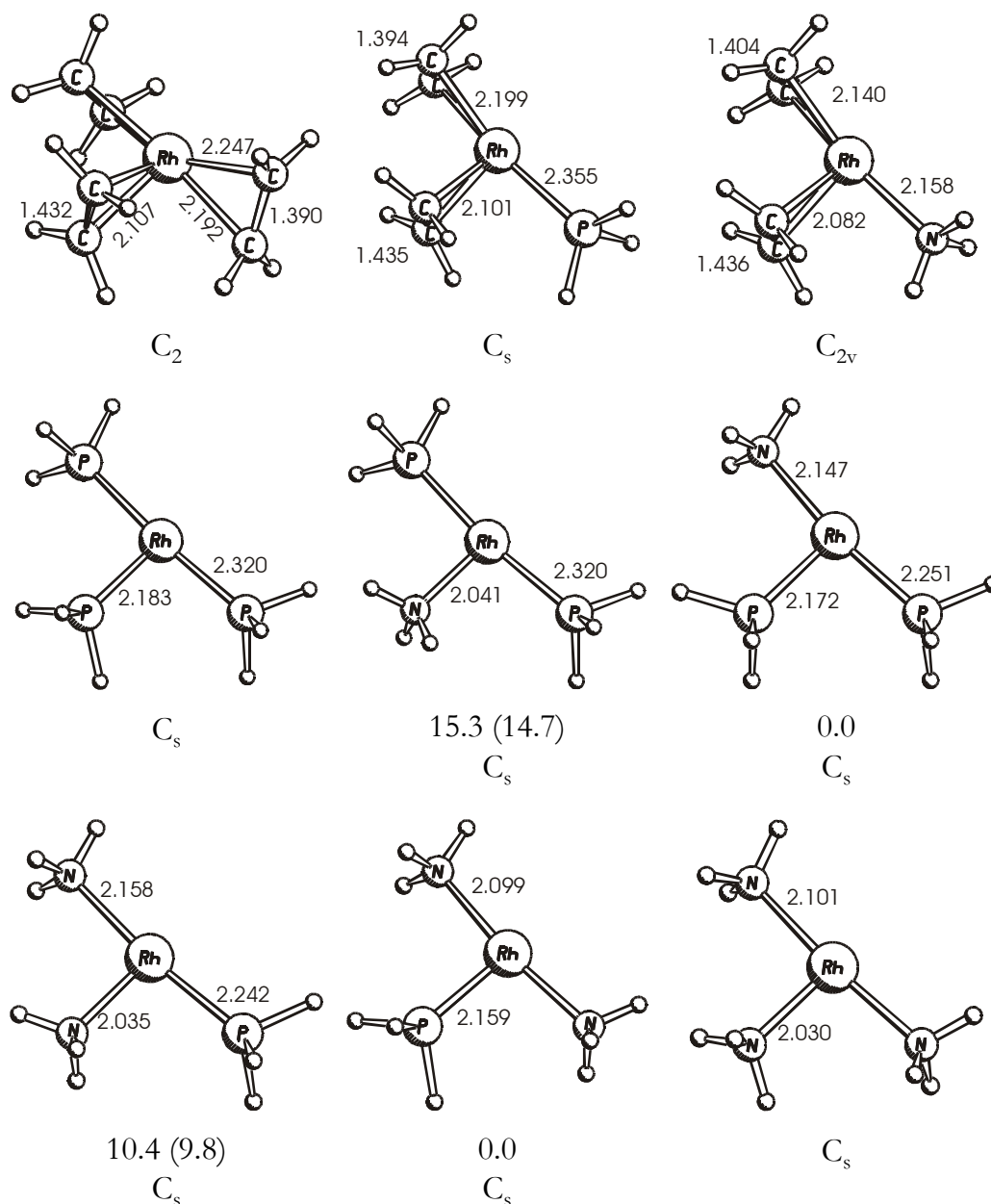


Abbildung 20: Symmetrien, Bindungslängen[Å], relative Energien von Isomeren [kcal/mol, ohne (mit) ZPE] berechneter dreifach-koordinierter, kationischer Rh(I)-Modellkomplexe.

Tabelle 26: Berechnete Ligandenaustauschenergien dreifach-koordinierter Rh(I)-Modellverbindungen.

Verbindung	L ^a	
[Rh(eth) ₃] ⁺	57.7	(53.9)
<i>cis</i> -[Rh(eth) ₂ (PH ₃)] ⁺	50.7	(47.3)
<i>cis</i> -[Rh(eth) ₂ (NH ₃)] ⁺	44.6	(42.4)
[Rh(PH ₃) ₃] ⁺	40.7	(38.6)
<i>cis</i> -[Rh(NH ₃)(PH ₃) ₂] ⁺	38.1	(36.8)
<i>trans</i> -[Rh(NH ₃)(PH ₃) ₂] ⁺	53.4	(51.3)
<i>cis</i> -[Rh(NH ₃) ₂ (PH ₃)] ⁺	50.9	(50.0)
<i>trans</i> -[Rh(NH ₃) ₂ (PH ₃)] ⁺	40.8	(40.6)
[Rh(NH ₃) ₃] ⁺	54.2	(53.9)

^a Ligandenaustauschenergie bezogen auf [Rh(PH₃)₄]⁺. In Klammern sind die Ligandenaustauschenergien inklusive Nullpunktsschwingungskorrekturen (ZPE) angegeben.

In Tabelle 26 sind die berechneten Ligandenaustauschenergien der dreifach-koordinierten Komplexe zusammengestellt. Die berechneten Energien überstreichen einen Bereich von knapp 20kcal/mol, der 38.1kcal/mol über der Ligandenaustauschenergie des energieniedrigsten vierfach-koordinierten Komplexes [Rh(PH₃)₄]⁺ angesiedelt ist. Dreifach-koordinierte Komplexe sind auf dem betrachteten Modellniveau gegenüber sämtlichen vierfach-koordinierten Komplexen energetisch deutlich benachteiligt. Wegen der großen Energiedifferenz von über 35kcal/mol zwischen der Dreifach- und der Vierfachkoordination sind sie selbst als energiereiche Zwischenstufen in einem potentiellen Katalysezyklus auf dem betrachteten Modellniveau auszuschließen.

Dissoziationsenergien vierfach-koordinierter Rh(I)-Modellkomplexe

Durch Differenzbildung der Ligandenaustauschenergien von vierfach und dreifach-koordinierten Rh(I)-Spezies lässt sich die Dissoziationsenergie eines Liganden berechnen. In Tabelle 27 sind die aus den zur Verfügung stehenden Ligandenaustauschenergien berechenbaren Liganddissoziationsenergien zusammengestellt. Die Dissoziationsenergien liegen grob in einem Bereich von 20-50kcal/mol. Die Liganden sind damit als mittelstark bis stark gebunden einzustufen. Eine Betrachtung der Dissoziationsenergie eines Liganden aus

Tabelle 27: Berechnete Dissoziationsenergien aus vierfach-koordinierten Rh(I)-Modellverbindungen.

Verbindung	$D_e(D_0)^a$	
$[\text{Rh}(\text{eth})_3\text{--eth}]^+$	21.4	(18.6)
$[\text{Rh}(\text{PH}_3)_3\text{--PH}_3]^+$	40.7	(38.6)
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{--NH}_3]^+$	39.4	(36.2)
$[\text{Rh}(\text{PH}_3)_3\text{--eth}]^+$	32.8	(30.9)
<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_2\text{--eth}]^+$	31.7	(29.8)
<i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_2\text{--eth}]^+$	45.2	(42.7)
<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)\text{--eth}]^+$	45.6	(43.5)
<i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{PH}_3)\text{--eth}]^+$	31.4	(30.0)
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{--eth}]^+$	46.7	(44.6)
<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{PH}_3)\text{--PH}_3]^+$	33.7	(31.2)
<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)\text{--PH}_3]^+$	30.3	(28.1)
<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{PH}_3)\text{--NH}_3]^+$	36.4	(33.0)
<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)\text{--NH}_3]^+$	34.7	(31.4)
$[\text{Rh}(\text{PH}_3)_3\text{--NH}_3]^+$	39.0	(35.8)
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_2\text{--PH}_3]^+$	36.5/51.8 ^b	(34.1/48.6 ^b)
<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)\text{--PH}_3]^+$	48.8	(46.0)
<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_2\text{--NH}_3]^+$	36.1	(32.9)
<i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)\text{--PH}_3]^+$	32.3	(30.2)
<i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_2\text{--NH}_3]^+$	44.9	(41.0)
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{--}(\text{PH}_3)]^+$	45.8	(43.3)
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)\text{--NH}_3]^+$	42.4/32.4 ^b	(39.4/30.0 ^b)

^a Dissoziationsenergie [kcal/mol] ohne (D_e) und mit (D_0) Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungskorrektur (ZPE).
^b Dissoziation des *cis*/*trans* Liganden.

den einheitlich substituierten Komplexen $[\text{RhL}_4]^+$ mit $\text{L}=\text{eth}, \text{NH}_3, \text{PH}_3$ zeigt die bereits bei der Ligandenaustauschenergie der korrespondierenden Stammkomplexe $[\text{RhL}_4]^+$ beobachteten Tendenz, die eine Abnahme der Bindungsstärke der Liganden in der Reihe $\text{PH}_3 > \text{NH}_3 > \text{eth}$ nahe legt. Diese Tendenz

wird, wie bei den Ligandenaustauschenergien selbst, jedoch oft nicht eingehalten. Offenbar haben die übrigen Liganden und dabei insbesondere der *trans*-ständige Ligand einen entscheidenden Einfluss auf die Dissoziationsenergie. Dies wird besonders auffällig bei den Komplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{XH}_3)(\text{X}'\text{H}_3)_3]^+$, bei denen die Dissoziationsenergie des *cis* und *trans*-ständigen $\text{X}'\text{H}_3$ -Liganden sich um 10 kcal/mol ($\text{X}=\text{N}$, $\text{X}'=\text{P}$) bzw. 15.3 kcal/mol ($\text{X}=\text{P}$, $\text{X}'=\text{N}$) unterscheiden. Einen Ansatz zur Quantifizierung und zum Verständnis dieser Trends liefert die Diskussion des Inkrementensystems, das in Abschnitt 3.4.5 beschrieben ist. Insgesamt sind die Dissoziationsenergien so hoch, dass sie in einem Katalysezyklus, der bei 60°-120°C operiert, auf dem betrachteten Modellniveau keine Rolle spielen. Ligandenaustauschreaktionen werden daher bei den betrachteten Systemen, wie allgemein angenommen [269,383], nach einem assoziativen Mechanismus über fünffach-koordinierte (Übergangs)zustände verlaufen [384]. Solche fünffach-koordinierten Komplexe werden im folgenden Abschnitt untersucht.

3.4.3. Fünffach-koordinierte Rh(I)-Verbindungen

Fünffach-koordiniertes Rh(I) wird vergleichsweise selten diskutiert. Dennoch sind eine ganze Reihe solcher Komplexe bekannt [356,357] und teilweise auch röntgenographisch nachgewiesen. Obwohl die überwiegende Zahl dieser Verbindungen mindestens einen mehrzähligen Liganden besitzt, zeigt die Aufstellung aus Abbildung 14, dass es auch Beispiele ohne chelatstabilisierte Liganden gibt. Damit stellt sich die Frage nach der Stabilität fünffach-koordinierter Spezies mit den für die Rh-katalysierten Aminierung verwendeten Liganden. Auch die mechanistischen Untersuchungen aus Kapitel 4 lassen fünffach-koordiniertes Rh(I) als attraktive Zwischenstufe im Katalysezyklus erscheinen. In diesem Zusammenhang interessieren besonders die Komplexe mit einem Olefin. Die Ausführungen in Abschnitt 3.3.1 zeigen, dass besonders stabile fünffach-koordinierte Komplexe mindestens einen guten π -Akzeptorliganden besitzen, eine Eigenschaft, die das Olefin von den angebotenen Liganden am besten erfüllt. Daher wurde der Fokus der Studie auf fünffach-koordinierte Komplexe mit einem Ethylen gelegt. Da die experimentell eingesetzten Ligandregime für eine systematische Untersuchung zu groß sind, wurde zunächst eine Studie an Modellkomplexen durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt dargestellt sind. Um ein Gefühl für die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf das Experiment zu erlangen, wurden einzelne Komplexe auch mit den experimentell eingesetzten Ligandsystemen optimiert. Die Ergebnisse hierzu finden sich im Abschnitt 'Untersuchungen an Realsystemen'.

Untersuchungen an Modellsystemen

Die Untersuchungen an Modellsystemen wurden auf fünffach-koordinierte Komplexe mit einem Ethylen und vier XH_3 -Liganden beschränkt. Von jedem Komplex wurden die beiden Strukturtypen ‚quadratisch-pyramidal‘ und ‚trigonal-bipyramidal‘ getestet. In beiden Fällen wurden nur Startstrukturen mit equatorialem Ethylenliganden berücksichtigt. Zusätzlich wurden noch die Stammverbindungen $[\text{Rh}(\text{XH}_3)_5]^+$ ($\text{X}=\text{N},\text{P}$) berechnet. Die Startgeometrien sind in Abbildung 21 skizziert. Insgesamt wurden 23 Strukturtypen in 32 Einstellungen der Wasserstoffatome als Startstrukturen verwendet.

Die erhaltenen Minima sind in Abbildung 22 gezeigt. Sämtliche Strukturen zeigen eine trigonal-bipyramidale Anordnung der Liganden mit dem Ethylenliganden in der equatorialen Ebene. Es konnten keine Strukturen in quadratisch-pyramidaler Anordnung gefunden werden. Bei der Optimierung des $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5]^+$ wurde stets die Dissoziation eines NH_3 -Liganden beobachtet.

Die Metall-Ligandbindungsängen zeigen insgesamt ähnliche Trends wie die bei den vierfach-koordinierten Komplexen beobachteten (Abschnitt 3.4.1). Verglichen mit den vierfach-koordinierten Komplexen sind die Rh-C Bindungen des Ethylenliganden leicht verkürzt, während die C-C Bindungen leicht verlängert sind. Koordinierte NH_3 -Liganden haben ebenfalls einen verkürzenden Einfluss auf die Rh-C Bindung, wobei die Anzahl der NH_3 -Liganden eine

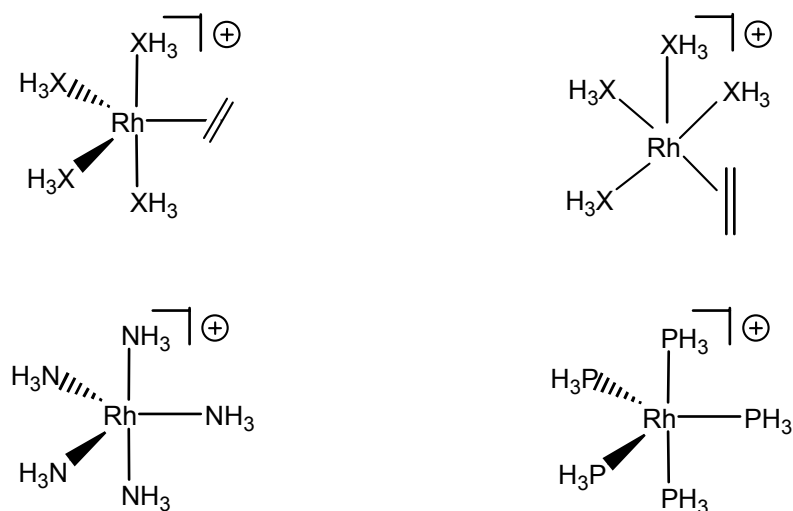


Abbildung 21: Verwendete Startstrukturen zur Geometrieoptimierung fünffach-koordinierter Rh(I)-Modellkomplexe. Als Belegung von XH_3 wurden alle denkbaren Permutationen von PH_3 - und NH_3 -Liganden eingesetzt.

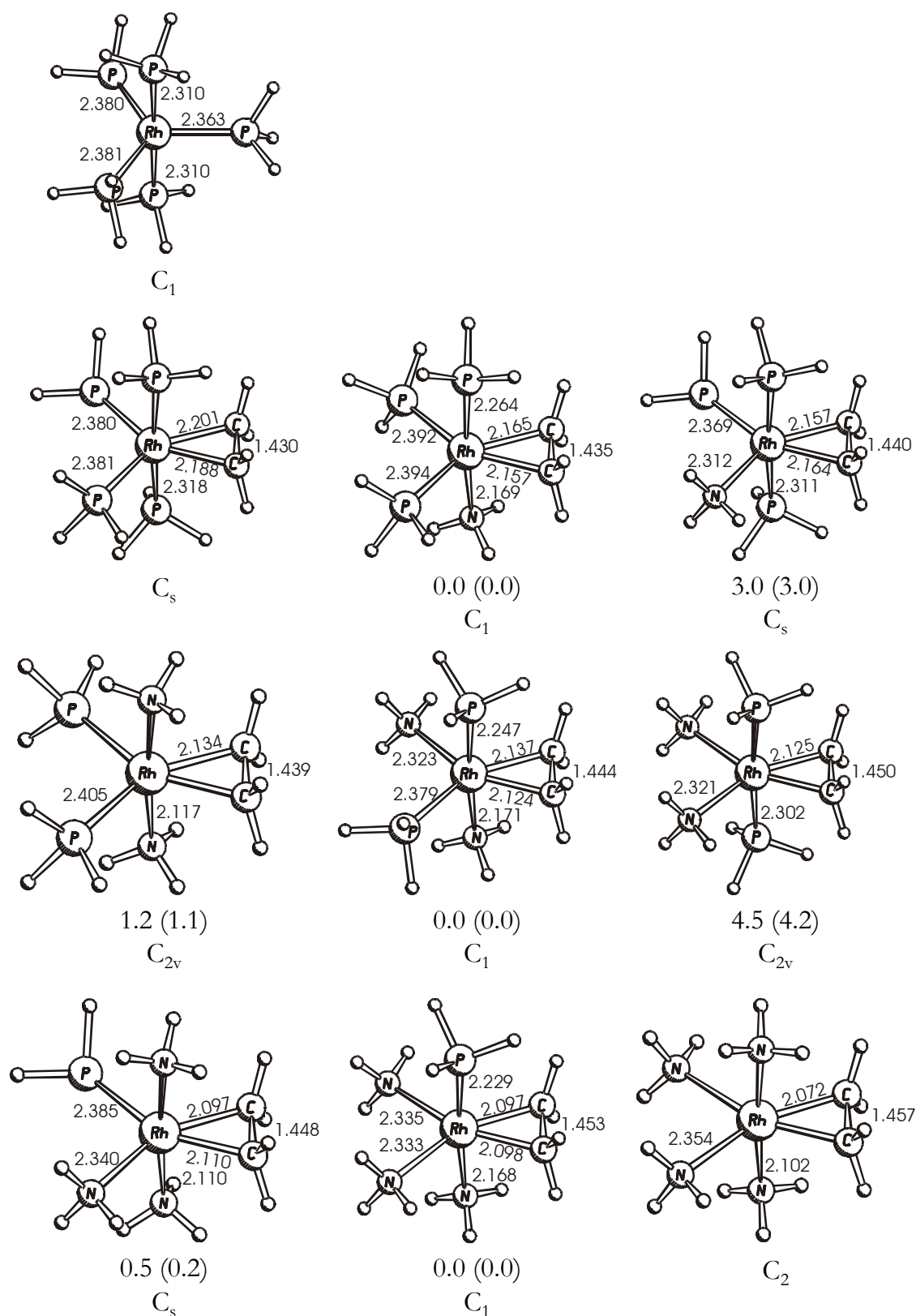


Abbildung 22: Symmetrien, Bindungslängen[Å] und relative Energien[kcal/mol, ohne (mit) ZPE] kationischer Modellkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_x(\text{PH}_3)_{4-x}]^+$ ($x=0-4$) und $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_5]^+$.

größere Rolle spielt als ihre Position. Die XH_3 -Liganden zeigen in der axialen Position gleiche oder nur minimal längere Rh-X Bindungen verglichen mit den vierfach-koordinierten Komplexen, während die Bindungen in der equatorialen Position um rund 0.2\AA verlängert sind.

Tabelle 28 zeigt die Ligandenaustauschenergien der berechneten fünffach-koordinierten Komplexe. Die Ligandenaustauschenergien überstreichen einen Bereich von knapp 12kcal/mol . Die Stabilität der Komplexe mit einem Ethylen nimmt mit der Anzahl an koordinierten Phosphanliganden zu. Die Koordination von fünf Phosphanen im $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_5]^+$ ist mit $L=-10.6\text{kcal/mol}$ etwas ungünstiger als der Komplex mit einem koordinierten Ethylen. Soweit NH_3 - und PH_3 -Liganden im Komplex vorhanden sind, ist stets das Isomer bevorzugt, welches einen NH_3 - und einen PH_3 -Liganden in der equatorialen Ebene trägt.

Tabelle 28: Ligandenaustauschenergie und erste Dissoziationsenergie fünffach-koordinierter Rh(I)-Verbindungen. Alle Angaben in kcal/mol.

Verbindung		L^a	$D_e (D_0)^b$
$[\text{Rh}(\text{PH}_3)_5]^+$		-10.0	10.0^c
$[\text{Rh}(\text{eth})(\text{PH}_3)_4]^+$		-12.0 (-9.5)	$12.0^c (9.5)^c$
$[\text{Rh}(\text{eth})(\text{PH}_3)_3(\text{NH}_3)]^+$	N_{ax}	-10.8 (-8.0)	$12.4^c (10.8)^c$
	N_{eq}	-7.8 (-5.0)	$9.4^c (7.8)^c$
$[\text{Rh}(\text{eth})(\text{PH}_3)_2(\text{NH}_3)_2]^+$	$N_{\text{ax-ax}}$	-6.7 (-3.6)	$15.2^c (14.0)^c$
	$N_{\text{ax-eq}}$	-7.9 (-4.7)	$10.0^c (8.7)^c$
	$N_{\text{eq-eq}}$	-3.4 (-0.5)	$11.7^d (9.1)^d$
$[\text{Rh}(\text{eth})(\text{PH}_3)(\text{NH}_3)_3]^+$	P_{ax}	-4.5 (-1.2)	$9.8^d (7.7)^d$
	P_{eq}	-4.0 (-0.5)	$11.5^c (9.8)^c$
$[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_4]^+$		-0.4 (3.3)	$7.9^d (6.0)^d$

^a Ligandenaustauschenergie bezogen auf $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$. In Klammern sind die Ligandenaustauschenergien inklusive Nullpunktsschwingungskorrekturen (ZPE) angegeben.

^b niedrigste erste Dissoziationsenergie eines Liganden aus dem Komplex ohne (D_e) und mit (D_0) Nullpunktsschwingungskorrektur

^c Dissoziation des Ethylen ^d Dissoziation eines Amins

^e Dissoziation eines Phosphans

Bemerkenswert an den Ligandenaustauschenergien aus Tabelle 28 ist, dass die elektronische Ligandenaustauschenergie sämtlicher fünffach-koordinierten Verbindungen negativ ist, d.h. alle fünffach-koordinierten Komplexe sind nach dieser Berechnung elektronisch stabiler als sämtliche vierfach-koordinierten Verbindungen – ein Ergebnis das angesichts der experimentellen Erfahrung zunächst überrascht. Nimmt man zur reinen elektronischen Ligandenaustauschenergie noch die Nullpunktsschwingungsenergie (ZPE) hinzu und betrachtet damit die energetische Lage der Komplexe bei 0K, so ändert sich das Bild nur geringfügig. Interessiert man sich für die relative Stabilität von fünffach- vs. vierfach-koordinierten Verbindungen bei Raumtemperatur, so sind zusätzlich noch die entropischen Effekte zu berücksichtigen, die die Assoziation eines freien Teilchens an einen Komplex unter Standardbedingungen um 8-16kcal/mol benachteiligen. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass bei Raumtemperatur nur die Komplexe in signifikanten Mengen zu beobachten sind, deren kleinste Ligandendissoziationsenergie größer als die entropische Destabilisierung ist. Man erkennt an Hand der Daten aus Tabelle 28, dass dies bei keiner der Dissoziationsenergien sicher gegeben ist, die freie Enthalpie der Bildung der Komplexe aus den vierfach-koordinierten Komplexen unter Standardbedingungen also vermutlich überwiegend in der Spanne von 0 ± 4 kcal/mol liegen wird. Die fünffach-koordinierten Komplexe sind damit gegenüber den vierfach-koordinierten Verbindungen zwar elektronisch stabiler, entropisch sind sie jedoch so stark benachteiligt, dass die elektronische Stabilisierung weitgehend kompensiert wird. Fünffach-koordinierte Komplexe sollten daher bei Raumtemperatur und darüber nur unter Einsatz hoher Ligandüberschüsse die dominante Spezies in Lösung bilden.

Nur bei einem Komplex, dem $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$ mit zwei axialen NH_3 -Liganden, ist die erste Dissoziationsenergie des am schwächsten gebundenen Liganden (Ethylen) mit 15.2kcal/mol so groß, dass dieser Komplex unter Standardbedingungen wahrscheinlich das Hauptprodukt in Lösung bildet. Die zugehörige vierfach-koordinierte Verbindung, *trans*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$, wird daher in Gegenwart eines Überschusses Ethylen zur fünffach-koordinierten Verbindung abreagieren. Darin liegt ein wesentlicher Unterschied zum *cis*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$, der auch bei einem Überschuss Ethylen nicht oder nur zu einem geringen Anteil in einen fünffach-koordinierten Komplex übergeht (die Assoziationsenergie eines Ethylens an diesen Komplex beträgt lediglich 10.0kcal/mol). Da fünffach-koordinierte Komplexe bei der Aminaktivierungsrouten der Rh-katalysierten Aminierung eine zentrale Rolle spielen (Abschnitt 4), könnte in diesem unterschiedlichen Verhalten von *cis*- und

$trans\text{-}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ ein Erklärungsansatz für die Beobachtungen von Krukowka und Taube[11,250,251] zur Rh-katalysierten Aminierung von Ethylen mit Piperidin liegen (vgl. Abschnitt ‚Späte Übergangsmetalle‘ im Kapitel 2.3.3 des Literaturteils). Nach diesem Erklärungsansatz würde zunächst das Aceton vom Präkatalysator $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{eth})(\text{PPh}_3)(\text{MeCOMe})]^+$ durch angebotenes Piperidin substituiert. Dieser Schritt steht im Einklang mit der Beobachtung von Krukowka, dass im Verlauf der Katalyse das Aceton freigesetzt wird[251]. Der entstehende Komplex $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{eth})(\text{pip})(\text{PPh}_3)_2]^+$ steht gemäß den Ligandenaustauschenergien aus Tabelle 25 und Tabelle 28 im Gleichgewicht mit dem fünffach-kordinierten Komplex $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{pip})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$, der nach den Ergebnissen aus Kapitel 4 die aktive Spezies des Katalysezyklus der Aminaktivierungsroute sein könnte. Wird andererseits überschüssiges Amin zugegeben, so erfolgt neben der Addition auch Substitution des Ethylens durch Amin. Es entsteht der Komplex $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{pip})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$, der durch Additions-Eliminierungsreaktionen z.B. über fünffach-kordinierte Zwischenstufen oder Übergangszustände des Typs $[\text{Rh}(\text{pip})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$ in das stabilere $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{pip})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ isomerisiert. Dieser Komplex lagert nach den Ligandenaustauschenergien aus Tabelle 28 kein Ethylen mehr an und ist somit katalytisch inaktiv.

Untersuchungen an Realsystemen

Die gefundenen Energieunterschiede zwischen einzelnen Spezies im Modellsystem sind teilweise sehr gering. Bei der Übertragung der Ergebnisse auf die experimentell eingesetzten Systeme besteht daher die Gefahr, dass im Modellsystem beobachtete Energieunterschiede durch die ‚Fehler‘, die aus der Verwendung eines Modells gegenüber den ‚realen‘ Liganden resultieren, überkompensiert werden. Insbesondere sind die verwendeten Modellsysteme nicht in der Lage, sterische Abstoßungseffekte zwischen benachbarten Liganden zu modellieren, was besonders bei den fünffach-kordinierten Komplexen zu signifikanten Fehlern führen kann. Um die Relevanz der an Hand des Modellsystems gemachten Aussagen im Hinblick auf die experimentell eingesetzten Systeme beurteilen zu können, ist es notwendig, zumindest einige Schlüsselkomplexe unter Verwendung der experimentellen Liganden zu berechnen.

Eine zentrale Aussage aus dem vorangegangenen Abschnitt war, dass die Bildung einer fünffach-kordinierten Spezies aus $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$ durch Anlagerung eines Ethylens signifikant ungünstiger ist als die aus $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$. Für die Diskussion des Mechanismus in Kapitel 4 ist ferner die Tatsache, dass der Komplex $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{mor})_4]^+$ existiert, von Bedeu-

tung. Für die Interpretation der experimentellen NMR-Spektren in Kapitel 3.5 schließlich ist die Frage nach cod-haltigen fünffach-kordinierten Spezies wichtig. All diese Fragen sollen in diesem Abschnitt behandelt werden. Dazu wurden die fünffach-kordinierten Komplexe $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{mor})_4]^+$, $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$, die cod-haltigen Spezies $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ und $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_3]^+$ sowie das $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_3]^+$ untersucht. Wegen der Größe der Systeme wurden jeweils nur eine Ausrichtung des Morpholins und der Phenylringe des Phosphans ausgewählt. Sofern die Geometrieoptimierung zu keinem stabilen Komplex führte, wurden maximal drei weitere Anordnungen ausprobiert. Dieses Verfahren ist sicherlich nicht geeignet, den gesamten Konformerensraum jedes Isomers zu erfassen. Es besteht daher die Gefahr, dass bei einzelnen Isomeren nicht das globale Minimum gefunden wurde. Die Erfahrungen bei der Optimierung der vierfach-kordinierten Verbindungen aus Kapitel 3.5 zeigen, dass beispielsweise die unterschiedliche Verzahnung der Phenylringe *cis*-ständiger Phosphane unterschiedliche lokale Minima mit Energieunterschieden bis 5kcal/mol hervorrufen kann. Ähnliches gilt für die Orientierung der Morphinliganden (Abschnitt 1.3). Daher sind die in diesem Abschnitt behandelten Energien als obere Schranke für die Energie des Komplexes zu verstehen, deren exakter Wert bei einer genaueren Suche noch um bis zu 10kcal/mol niedriger liegen kann. In der zuverlässigen Erfassung des gesamten Konformerensraums liegt das Hauptproblem aller theoretischen Untersuchungen an Systemen mit den experimentell eingesetzten Liganden. Dies gilt wegen des großen Aufwands für eine einzelne Optimierung sogar für die verhältnismäßig starren Liganden dieser Arbeit, die prinzipiell einen Konformerensraum von überschaubarer Größe erwarten lassen. Solange die effiziente Suche im Konformerensraum metallorganischer Komplexe nicht befriedigend gelöst ist oder, wie in Kapitel 3.5, experimentelle Vergleichsdaten vorhanden sind, können alle Studien mit sehr genauen Dichtefunktionalmethoden nur vorläufige Ergebnisse liefern.¹³

¹³ Erste Versuche, dieses Problem im Rahmen dieser Arbeit zu lösen, bestanden darin, den Konformerensraum durch automatisierte Konformerensuchen auf einem ressourcenschonenden theoretischen Niveau abzusuchen, um so die geeignetsten Kandidaten für das globale Minimum zu finden. Sie waren allerdings nur bedingt erfolgreich. Hauptgrund hierfür ist die schlechte Qualität der zur Verfügung stehenden Molekülmechanik- (MFF94[385-389]) oder Semiempirik- (PM3-TM, implementiert in [316]) Verfahren im Hinblick auf die Beschreibung von Übergangsmetallkomplexen. Zwar liefern diese Verfahren gelegentlich gute Anregungen, wie mögliche Startstrukturen für eine Geometrieoptimierung auf Dichtefunktionalniveau aussehen könnten, allerdings ist die Qualität der berechneten relativen Energien (und teilweise sogar der Geometriedaten) der einzelnen Konformere oft so schlecht, dass letztendlich alle gefundenen Konformere einer zeitintensiven Geometrieoptimierung auf Dichtefunktionalniveau unterzogen werden müssten, um das globale Minimum zuverlässig zu erhalten.

Abbildung 23 zeigt die berechneten Strukturen der fünffach-kordinierten Verbindungen. Verglichen mit den entsprechenden vierfach-kordinierten Komplexen aus Kapitel 1.3 zeigen sie ähnliche Trends, wie die Modellkomplexe: die Bindungslängen der axialen Liganden sind gegenüber den Abständen in den vierfachen Komplexen gleich oder nur leicht verlängert, während die equatorial gebundenen deutlich längere Bindungen zeigen (Rh-P: ca. 2.5Å, Rh-N, ca. 2.4Å). Diese extreme Bindungsverlängerung der equatorialen Amin- bzw. Phosphanliganden signalisiert eine labile Metall-Ligandbindung. Interessanterweise verändert sich die Rh-Olefinbindung zwischen Modellkomplexen und experimentellen Systemen kaum und zeigt keine oder nur eine geringe Verlängerung der Rh-C Bindung.

Beim Versuch, fünffach-kordinierte Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_3]^+$, $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ und $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_3]^+$ zu berechnen, wurde bei der Geometrieoptimierung stets die Dissoziation eines Liganden beobachtet. Dies steht in Einklang mit den Beobachtungen von Schrock und Osborn, die fünffach-kordinierte Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{dien})(\text{PR}_3)_3]^+$ nur für das stärker bindende Norbornadien (nbd), nicht aber für cod beobachten[368]. Auch muss ein stärker koordinierendes Phosphan wie $\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})_2$ [390], $\text{P}(\text{Me})_2(\text{Ph})$ [390] oder $\text{P}(\text{Me})_3$ [368] eingesetzt werden, das eventuell im Komplex vorhandenes $\text{P}(\text{Ph})_3$ vollständig verdrängt[368]. Fünffach-kordinierte Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L})_3]^+$ existieren für $\text{L}=\text{P}(\text{Ph})(\text{OR})_2$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$)[391,392]. Fünffach-kordinierte Komplexe mit cod, Phosphan- und N-Donorliganden existieren einerseits als $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{bipy})(\text{PR}_3)]^+$ mit $\text{R}=\text{Ph}, \text{Et}, ^n\text{Pr}, ^n\text{Bu}$ [393] sowie andererseits bei Verwendung von Aminen und Tripod-Liganden (Abbildung 14)[361-363].

Die Ligandenaustauschenergien und Dissoziationsenergien der equatorialen Liganden der erhaltenen fünffach-kordinierten Komplexe sind in Tabelle 29 zusammengestellt. Man erkennt, dass analog zu den Modellsystemen die fünffach-kordinierten Komplexe mit zwei PPh_3 -Liganden energetisch günstiger als die ohne Phosphane sind, obwohl das PPh_3 die größte sterische Belastung auf den Komplex ausübt. Absolut betrachtet sind die fünffach-kordinierten Komplexe mit den experimentellen Liganden jedoch um ca. 6-16kcal/mol instabiler als die Modellsysteme des vorangegangenen Abschnitts, wobei das $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{mor})_4]^+$ die bei weitem stärkste Destabilisierung erfährt. Die Destabilisierung findet aber auch relativ zu den zugehörigen vierfach-kordinierten Verbindungen statt, was an den negativen Dissoziationsenergien erkennbar ist. Im Gegensatz zu den Modellsystemen besitzen die fünffach-kordinierten

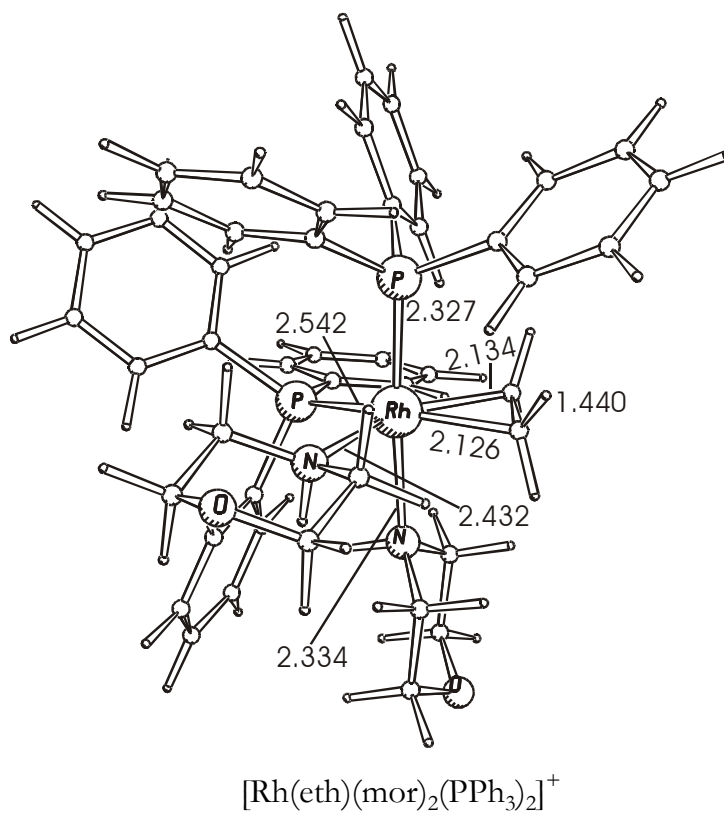
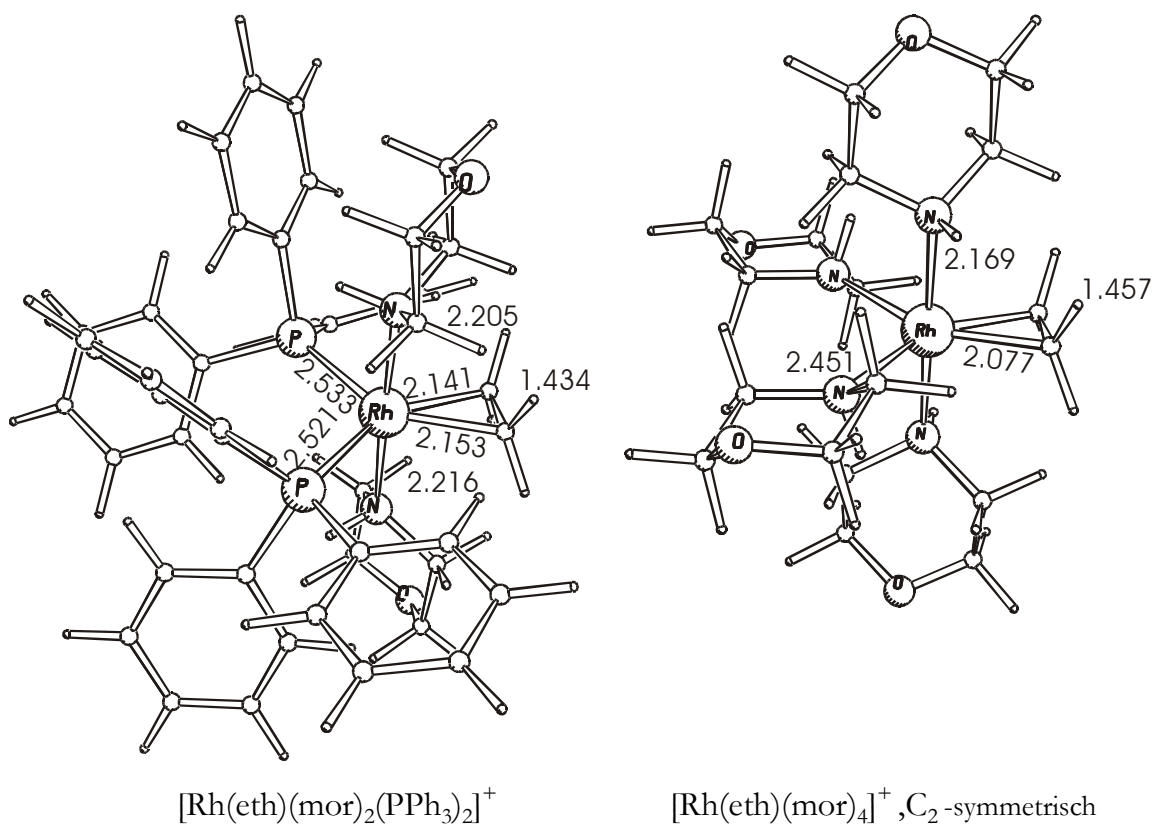


Abbildung 23: Berechnete Geometriedaten[Å] fünffach-koordinierter, kationischer Rh(I)-Komplexe mit experimentell eingesetzten Liganden.

Tabelle 29: Ligandenaustauschenergie und Dissoziationsenergie fünffach-koordinierter Rh(I)-Verbindungen mit experimentell eingesetzten Liganden. Alle Angaben in kcal/mol.

Verbindung	L ^a	D _e ^b		
		eth	mor	PPh ₃
[Rh(eth)(mor) ₂ (PPh ₃) ₂] ⁺	mor ax-ax	0.7	--	3.7
	mor ax-eq	-3.3	-5.0	-1.7
[Rh(eth)(mor) ₄] ⁺	15.1	6.7	-2.6	--

^a Ligandenaustauschenergie bezogen auf [Rh(PH₃)₄]⁺.
^b Dissoziationsenergie eines equatorialen Liganden

Komplexe mit experimentellen Liganden gegenüber den zugehörigen vierfach-koordinierten Verbindungen keine besondere elektronische Stabilisierung. Unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie und der entropischen Korrekturen sind die Verbindungen bei Raumtemperatur thermodynamisch daher so benachteiligt, dass sie experimentell nicht zu detektieren sein dürften. Bezogen auf den vermeintlichen Ruhezustand des Katalysators – eine vierfach-koordinierte Rh(I)-Spezies mit den angebotenen Liganden – ist ihre Destabilisierung jedoch deutlich kleiner als die Barrierenhöhe des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Katalyse, so dass ihre Beteiligung am Katalysezyklus nicht ausgeschlossen werden kann.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass fünffach-koordinierte Komplexe mit einem Ethylenliganden identifiziert werden konnten, während keine Komplexe ohne Olefin oder mit cod als Olefin gefunden wurden. Die Komplexe besitzen elektronisch eine ähnliche Energie wie die zugehörigen vierfach-koordinierten Verbindungen, sind aber aus entropischen Gründen gegenüber diesen benachteiligt. Der energieniedrigste berechnete fünffach-koordinierte Komplex ist das [Rh(eth)(mor)₂(PPh₃)₂]⁺ mit beiden Morpholinliganden in der axialen Position, das durch Addition eines Ethylens an *trans*-[Rh(mor)₂(PPh₃)₂]⁺ gebildet werden kann. Der Komplex ist mit einer elektronischen Ligandenaustauschenergie von -1.0kcal/mol praktisch energiegleich mit den beiden Isomeren des [Rh(mor)₂(PPh₃)₂]⁺ (L=-1.4 bzw. -0.3kcal/mol für die *cis* bzw. *trans*-Anordnung, Tabelle 45). Er liegt elektronisch auch kaum oberhalb der energieniedrigsten berechneten Verbindung mit experimentellen Liganden ([Rh(cod)(PPh₃)₂]⁺, L=-3.5kcal/mol) und ist

zudem der einzige berechnete fünffach-kordinierte Komplex, der elektronisch gegen die Dissoziation eines beliebigen Liganden stabil ist.

Insgesamt sind die beobachteten Energiedifferenzen zwischen vier- und fünffach-kordinierten Komplexen jedoch sehr klein. Gleiches gilt für die Unterschiede in der Reaktivität der Isomere des $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$. Somit können die im vorangegangenen Abschnitt 'Untersuchungen an Modellsystemen' geäußerten Vermutungen zum Mechanismus der Hydroaminierung von Ethylen nach Taube weder eindeutig bestätigt noch dementiert werden.

3.4.4. Styrol als Ligand

Für die Rh-katalysierte anti-Markovnikov-Aminierung spielen Styrolerivate als Substrate eine zentrale Rolle[26,27]. Zwar konnte auch die strukturell verwandte Gruppe der Vinylpyridine[264] und das Vinylnaphthalin[261] sowie das nicht aromatisch substituierte Norbornadien[265] zur Reaktion gebracht werden. Dennoch ist die Reaktion derzeit im wesentlichen auf Olefine beschränkt, die an einem aromatischen System gebunden sind. Es stellt sich daher die Frage, welche Rolle der aromatische Substituent für die Katalyse hat.

Der Einfluss aromatischer Substrate und Lösungsmittel auf die (enantio-selektive) Hydrierung von Olefinen mit Rh(I)-Katalysatoren ist Gegenstand aktueller Forschung[394-399]. Als Hydrierkatalysatoren kommen kationische Rh(I)-Komplexe mit chelatisierenden Bisphosphanen zum Einsatz. Die Reaktion wird in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln (Alkohole oder Aceton) durchgeführt, so dass neben dem Bisphosphan lediglich das Olefin und das Lösungsmittel als Liganden zur Verfügung stehen. Durch spezielle *in-situ* NMR-Studien[397-399] konnte für die Hydrierung von Styrolderivaten die Existenz einer $[(\text{PP})\text{Rh-Aren}]^+$ Zwischenstufe (PP=chelatisierendes Bisphosphan) festgestellt werden, bei der das Reaktionsprodukt der Hydrierung zwischenzeitlich in einer η^6 -Koordination an das Reaktionszentrum gebunden bleibt. Die Lebensdauer der Zwischenstufe liegt in der Größenordnung von einigen Sekunden[398]. In bestimmten Fällen kann die Dissoziation dieses Produktkomplexes sogar zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden kann. Auch vermag die Zugabe aromatischer Lösungsmittel wie Benzol oder Toluol das Olefinsubstrat durch η^6 -Koordination effizient zu verdrängen und auf diese Weise die Reaktion zu erschweren oder gar zu inhibieren[394]. Kristallstrukturen η^6 -koordinierter Solvensmoleküle an kationische Rh(I)-Komplexe mit einem chelatisierenden Bisphosphan als zweitem Liganden sind ebenfalls bekannt[394,400].

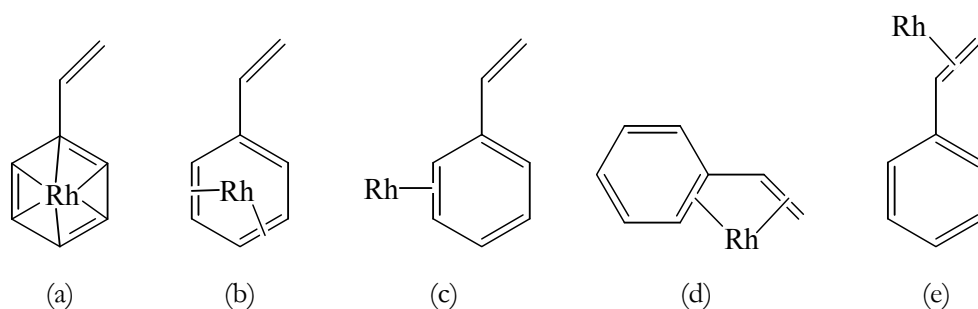


Abbildung 24: Denkbare Koordinationsmodi des Styrols an Rh(I)-Zentren.

Bezogen auf die Rh-katalysierte Aminierung stellt sich daher die Frage, in wieweit η^6 -koordinierte Substrat- oder Produktmoleküle in der Reaktionsmischung der Aminierungsreaktionen auftreten können. Da bei den Aminierungen im Unterschied zur Hydrierungsreaktion weitere starke Donorliganden (Amin, zusätzliches Phosphan) zur Verfügung stehen, muss die Frage nach der energetischen Stabilität der Arenkomplexe relativ zu alternativen Ligandregimen geklärt werden. Auch können Styrole neben der klassischen η^2 -Koordination über das Olefin und der η^6 -Koordination über den gesamten Aromaten weitere Koordinationsmodi eingehen, die in Abbildung 24 skizziert

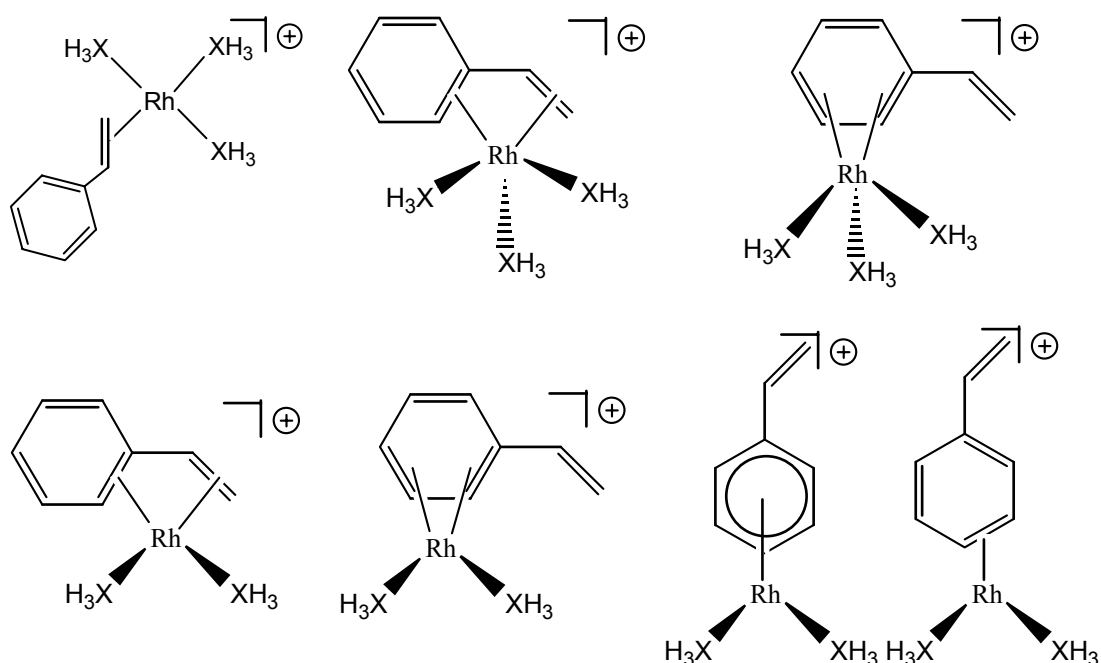


Abbildung 25: Verwendete Startstrukturen zur Geometrieoptimierung kationischer, styrolhaltiger Rh(I)-Modellkomplexe. Als Belegung von XH_3 wurden alle denkbaren Permutationen von PH_3 - und NH_3 -Liganden eingesetzt.

sind. Besonders attraktiv erscheint eine η^4 -Koordination, die neben dem Olefin eine ‚Doppelbindung‘ des Aromaten in einer butadienartigen Koordination an das Rh-Zentrum bindet. Um die Frage nach den Koordinationsmöglichkeiten von Styrolen an kationische Rh(I)-Verbindungen und den zugehörigen Stabilitäten der resultierenden Komplexe nachzugehen, wurde eine systematische Studie an Rh(I)-Modellverbindungen mit den Liganden Styrol sowie zwei oder drei weiteren NH_3 - bzw. PH_3 -Liganden durchgeführt. Die verwendeten Startstrukturen sind in Abbildung 25 zusammenstellt. Insgesamt wurden 46 Startstrukturen bei 49 Anordnungen der Wasserstoffatome der XH_3 -Gruppen optimiert.

Die berechneten Minima der Komplexe mit je drei XH_3 -Liganden sind in Abbildung 26 gezeigt. Die Geometrieparameter der freien Liganden Ethylen und Styrol sind zu Vergleichszwecken in Abbildung 27 angegeben. Von allen Komplexen existieren Isomere sowohl mit η^2 -Koordination über die vinyliche Doppelbindung als auch mit η^4 -Koordination, die das Styrol gleichzeitig über die vinyliche Doppelbindung und eine benachbarte Doppelbindung des Phenylkerns binden. Isomere mit η^6 -koordiniertem Styrol existieren für diese Verbindungsklasse nicht, was dadurch erklärt werden kann, dass ein $[\text{Rh}(\text{XH}_3)_3]^+$ -Fragment nur vier weitere Valenzelektronen aufnehmen kann, um eine 18VE-Konfiguration am Rh(I) zu erreichen. Für die Komplexe $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{PH}_3)_3]^+$ und $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_2]^+$ existieren jedoch je ein energetisch hochliegendes Isomer, welches eine butadienartige η^4 -Koordination über zwei Doppelbindungen des Phenylkerns besitzt. Die beiden verbliebenen Doppelbindungen in diesem Isomer bilden ebenfalls ein *trans*-Butadien

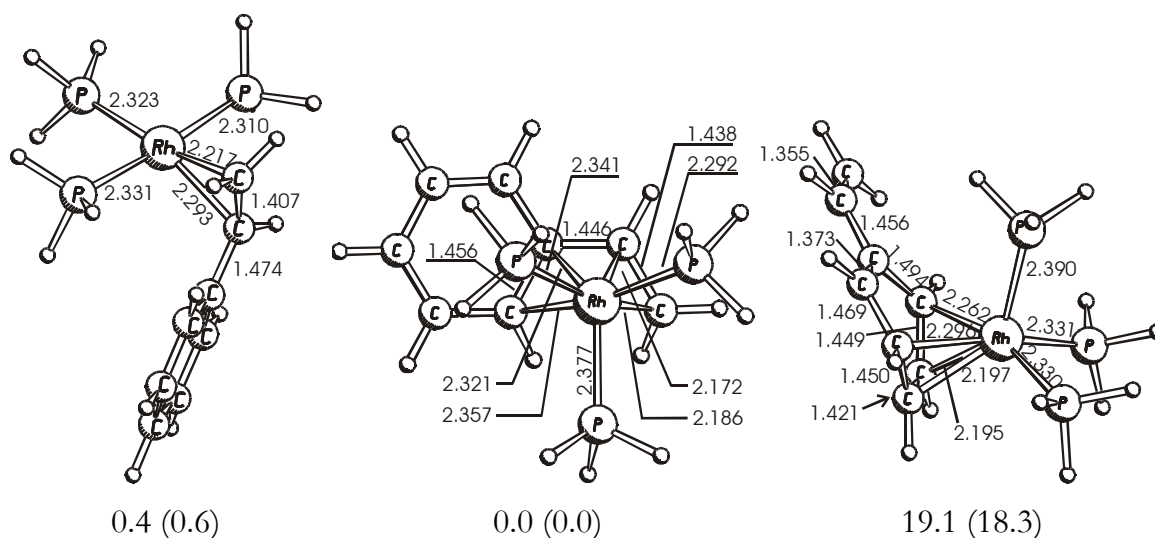


Abbildung 26: Bindungslängen[Å] und relative elektronische Energien von Isomeren[kcal/mol, ohne (mit) ZPE] kationischer Modellkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)_x(\text{PH}_3)_{3-x}]^+$ ($x=0-3$).

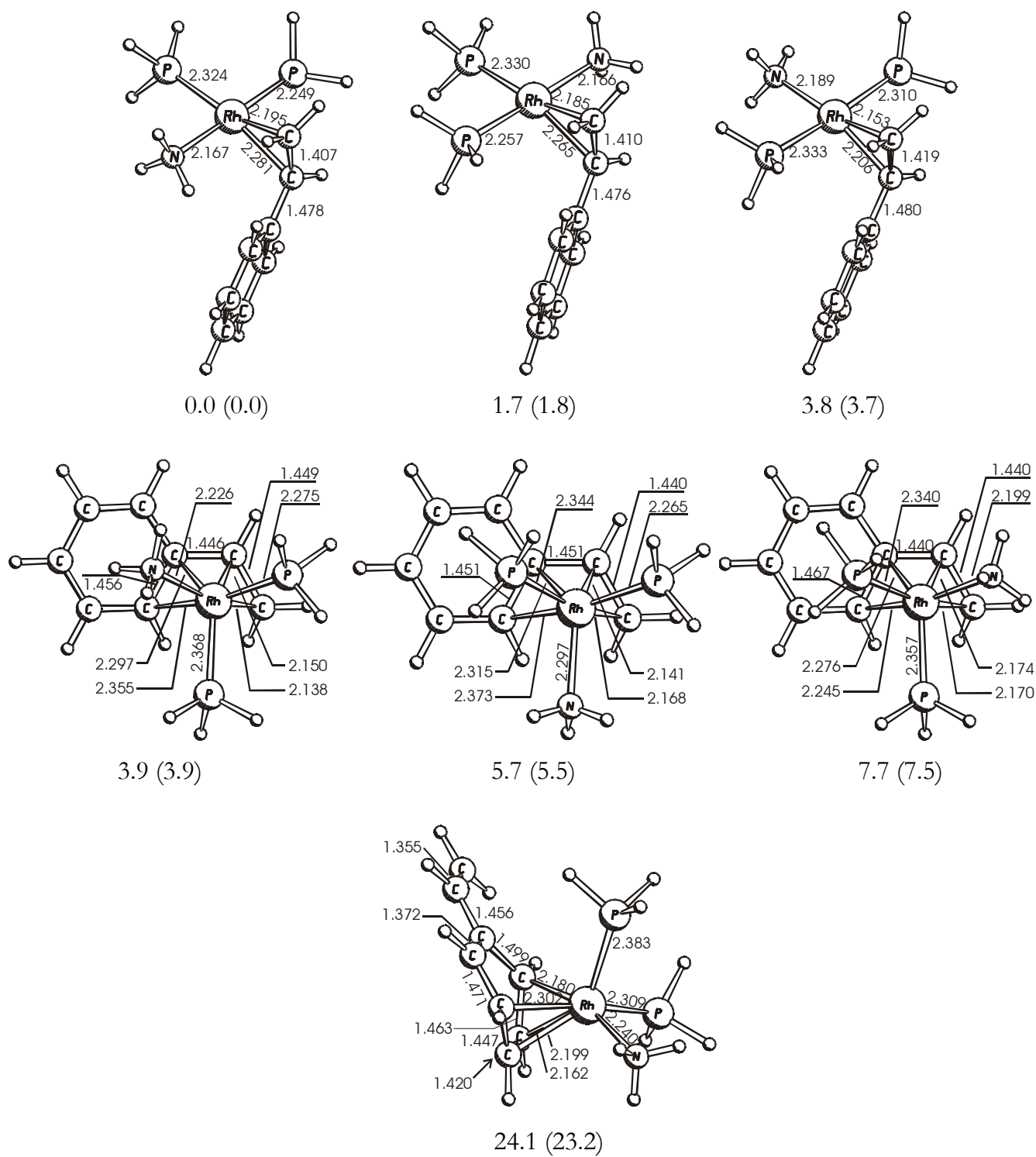


Abbildung 26 (cont.)

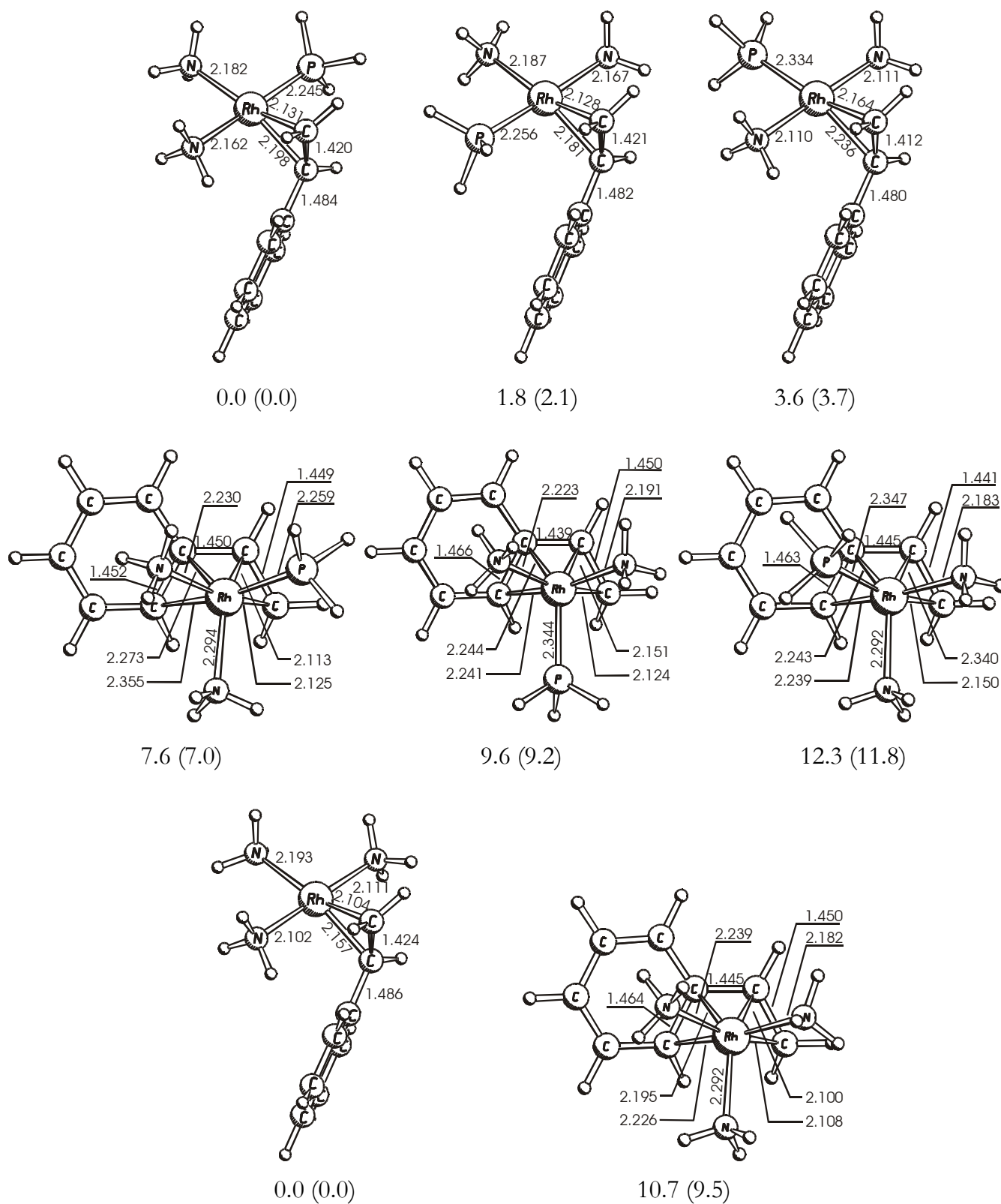


Abbildung 26 (cont.)

system, was an Hand der alternierenden Bindungslänge der C-C Bindungen (1.355/1.37 für die Doppelbindungen vs. 1.456 für die Einfachbindung) gut zu erkennen ist. Die Koordination des Rhodiums zerstört die Aromatizität des Phenylrings, was durch den deutlichen Knickwinkel zwischen den beiden Butadiensystemen von rund 35° zum Ausdruck kommt. Die ungünstige energetische Lage dieser Koordination verglichen mit der anderen η^4 -Koordination kann damit im wesentlichen auf den Verlust der Aro-

matizität zurückgeführt werden, da bei der butadienartigen Koordination über die vinyliche Doppelbindung mit $0-2^\circ$ praktisch kein Knickwinkel vorliegt und auch die Bindungen im Phenylring mit 1.38\AA für die kurzen und $1.43-1.45\text{\AA}$ für die längeren zwar alternieren, aber nur moderate Unterschiede zeigen. Nimmt man die Bindungslängen der Einfach- (1.474\AA) und der Doppelbindung (1.351\AA) des freien Styrols aus Abbildung 27 als Referenz, so würden die beobachteten Bindungslängen von 1.38 bzw. $1.43-1.45\text{\AA}$ nach rein geometrischen Kriterien als $1\frac{1}{3}$ bzw. $1\frac{2}{3}$ -Bindung einzustufen sein, was recht nahe an der statistischen Bindungsordnung von 1.5 für ein aromatisches System liegt.

Die η^2 -koordinierten Komplexe erlauben einen direkten Vergleich der Geometriedaten mit den Ethylenkomplexen aus Abbildung 17. Bei den XH_3 -Gruppen sind kaum Unterschiede zwischen Ethylen- und Styrolkomplexen zu erkennen. Die Rh-X Bindungslängen sind kaum verändert (die maximale Veränderung beträgt 0.023\AA) und auch die in Tabelle 24 zusammengefassten Trends werden überwiegend eingehalten. Durch die Einführung des Phenylsubstituenten wird allerdings eine Asymmetrie sowohl der olefinischen Kohlenstoffatome als auch der *cis*-ständigen Liganden eingeführt. Der Kohlenstoff mit Phenylsubstituent zeigt eine signifikante Bindungsverlängerung verglichen zum Ethylenkomplex, während sich die Rh-C Bindung des anderen gebundenen Kohlenstoffatoms leicht verkürzt. Auch die zum Styrolliganden *cis*-ständigen XH_3 -Liganden reagieren auf einheitliche Weise: betrachtet man eine Ebene durch das Rh-Atom und die beiden olefinischen C-Atome des

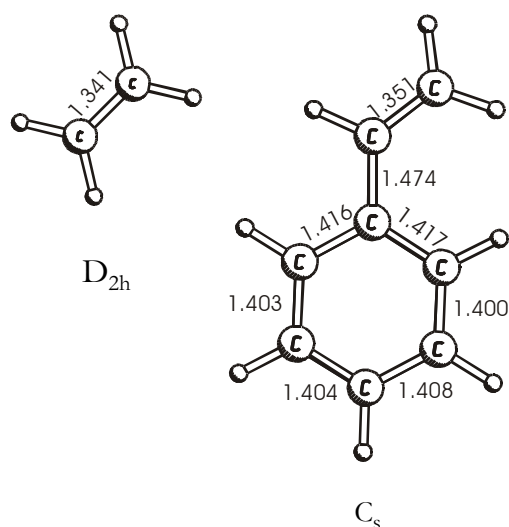
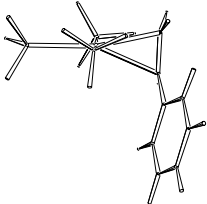
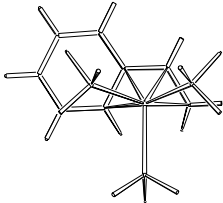
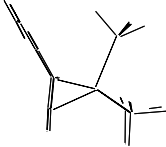
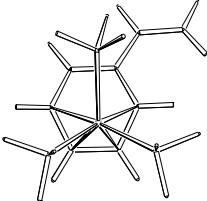


Abbildung 27: Symmetrie und Geometriedaten[Å] der freien Liganden Ethylen und Styrol.

Styrols, so verlängert sich die Bindung des *cis*-Liganden, der auf der selben Seite der Ebene wie der Phenylsubstituent liegt, während sich umgekehrt die Rh-X Bindungslänge des anderen Liganden leicht verkürzt. Anschaulich gesagt wird die Rh-X Bindung ‚synperiplanar‘ zum Phenylsubstituenten verlängert, während die Bindungslänge des anderen *cis*-Liganden entsprechend leicht verkürzt ist. Ein Blick auf die relativen Energien zeigt, dass sich bevorzugt Amine ‚synperiplanar‘ zum Phenylring anordnen.

Die bisherigen Betrachtungen zeigen, dass für Styrolkomplexe mit drei weiteren XH_3 -Liganden neben der η^2 -Koordination weitere Koordinationsmodi existieren. Für die Frage, in wie weit diese Koordinationsformen überhaupt populiert sind, sind die in Abbildung 26 gezeigten relativen Energien der einzelnen Konformere entscheidend, die der Übersicht halber in Tabelle 30 erneut

Tabelle 30: Relative Energien [kcal/mol, ohne (mit) ZPE] verschiedener Bindungsmodi in Komplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)_x(\text{PH}_3)_{3-x}]^+$ ($x=0-3$). Es ist nur die relative Energie des jeweils energieniedrigsten Isomers eines Bindungsmodus gezeigt. Die Daten stammen aus Abbildung 26.

Isomer	$[\text{Rh}(\text{sty})(\text{PH}_3)_3]^+$	$[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)]^+$	$[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)_3]^+$
	0.4 (0.6)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
	0.0 (0.0)	3.9 (3.9)	7.6 (7.0)	10.7 (9.5)
	19.1(18.3)	24.4 (23.2)	---	---
			---	---

^a Es wurde kein lokales Minimum in dieser Struktur gefunden.

zusammengefasst sind. Man erkennt, dass mit zunehmender Anzahl an NH_3 -Liganden die Stabilität der η^4 -koordinierten Isomere stark abnimmt. Selbst bei nur einem NH_3 -Liganden ist die relative Energie des niedrigsten η^4 -koordinierten Isomers mit +3.9kcal/mol bereits so ungünstig, dass diese Anordnung selbst bei einem Fehler in den relativen Energien von 2kcal/mol nur zu 0-3% populiert ist. Damit ist eine η^4 -Koordination in dieser Komplexklasse nur im Fall des $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{PH}_3)_3]^+$ konkurrenzfähig mit der η^2 -Koordination über die vinyliche Doppelbindung. Da die Rh-katalysierte Aminierung auch ohne Phosphanzusatz abläuft und die günstigste Katalysatormischung obendrein bei einem Rh:Phosphan-Verhältnis von 1:2 erhalten wird, sind η^4 -koordinierte Styrolkomplexe mit drei weiteren Liganden für den Ablauf der Katalyse offensichtlich nicht essentiell. Bei der Übertragung der Ergebnisse auf Systeme mit experimentell eingesetzten Liganden ist ferner zu berücksichtigen, dass der deutlich größere sterische Anspruch der experimentell eingesetzten Amine und Phosphane sämtliche η^4 -Koordinationen signifikant benachteiligen sollte, da diese Koordinationsform einen deutlich größeren Raumbedarf in der Umgebung des Zentralatoms hat als das bei einer η^2 -Koordination der Fall ist. Dass Styrol in vierfach-koordinierten Komplexen experimentell tatsächlich eine η^2 -Koordination einnimmt konnte von Taube und Mitarbeitern an Hand des $[\text{Rh}(\text{PNP})(\text{sty})]^+$ (PNP=2,6-bis(diphenylphosphanylmethyl)pyridin) nachgewiesen werden[198].

Wenn die besonderen Koordinationsmöglichkeiten des Styrols im Katalysezyklus nicht genutzt werden, so stellt sich für die Suche nach einer möglichst kompakten Modellspezies zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus die Frage, ob nicht das deutlich kleinere Ethylen als einfaches Modell für erste systematische Untersuchungen ausreicht. Zur Beantwortung dieser Frage sind in Tabelle 31 die Ligandenaustauschenergien der η^2 -koordinierten Styrolkomplexe denen der entsprechenden Ethylenverbindungen gegenübergestellt. Wie die Ligandenaustauschenergie $\Delta L_{\text{Eth} \rightarrow \text{Sty}}$ für die Substitution eines Ethylens gegen Styrol zeigt, ist Styrol verglichen mit Ethylen ein etwas stärkerer Ligand, der abhängig vom übrigen Liganderegime mit 0-3kcal/mol etwas fester an das Rh-Zentrum bindet und damit auch etwas besser mit den übrigen in Lösung vorhandenen Phosphan- und Aminliganden konkurrieren kann. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen von Taube, die die Substitution des Ethylenliganden aus $[\text{Rh}(\text{PNP})(\text{eth})]^+$ (PNP=2,6-bis(diphenylphosphanylmethyl)pyridin) durch einen Überschuss Styrol experimentell beobachten konnten[198]. Insgesamt sind die Unterschiede in den Ligandenaustauschenergien von Ethylen- und Styrolkomplexen aber kaum größer als die Genauigkeit der

Tabelle 31: Ligandenaustauschenergien von Rh(I)-Komplexen mit einem Olefin- (Styrol, Ethylen) und drei XH₃-Liganden. Alle Angaben in kcal/mol.

Verbindung		L ^a		L _{eth·sty} ^b
		olefin=sty	olefin=eth	
[Rh(olefin)(PH ₃) ₃] ⁺		6.3(5.5)	7.9 (7.7)	-1.6(-2.1)
<i>cis</i> -[Rh(olefin)(PH ₃) ₂ (NH ₃)] ⁺	NH ₃ syn Ph	3.9(3.7)		-2.6(-3.3)
	PH ₃ syn Ph	5.6(5.4)	6.5 (7.0)	-0.9(-1.6)
<i>trans</i> -[Rh(olefin)(PH ₃) ₂ (NH ₃)] ⁺		7.7(7.3)	8.3 (8.6)	-0.6(-1.3)
<i>cis</i> -[Rh(olefin)(PH ₃)(NH ₃) ₂] ⁺	NH ₃ syn Ph	3.5(3.9)		-1.7(-2.6)
	PH ₃ syn Ph	5.3(6.0)	5.3 (6.5)	0.0 (-0.5)
<i>trans</i> -[Rh(olefin)(PH ₃)(NH ₃) ₂] ⁺		7.1(7.7)	9.4 (10.5)	-2.3(-2.8)
[Rh(olefin)(NH ₃) ₃] ⁺		6.2(7.6)	7.5 (9.3)	-1.3(-1.7)

^a Ligandenaustauschenergie bezogen auf [Rh(PH₃)₄]⁺. Energieangaben in Klammern enthalten Nullpunktsschwingungskorrekturen (ZPE).

^b Substitutionsenergie, die beim Austausch eines Ethylen- durch einen Styrolliganden freigesetzt wird. Negative Werte bedeuten eine höhere Stabilität des Styrolkomplexes. Angaben in Klammern beinhalten Nullpunktsschwingungskorrekturen (ZPE).

verwendeten theoretischen Methode, so dass Ethylen in Bezug auf die Komplexchemie kationischer Rh(I)-Komplexe mit vier Liganden ein ausreichend gutes erstes Modell für weitere Studien sein sollte.

Durch Dissoziation eines Liganden aus den in Abbildung 26 gezeigten Komplexen gelangt man zur Klasse der Styrolkomplexe mit zwei XH₃-Liganden, die die gleiche Anzahl Donoren wie die bei Rh(I)-katalysierten Hydrierungen beobachteten η^6 -Komplexe besitzt. Auch sollte bei diesen Komplexen die Möglichkeiten des Styrols zur Ausbildung einer η^4 - oder η^6 -Koordination an Bedeutung gewinnen, da eine solche Koordination die durch den fehlenden XH₃-Liganden entstandene Elektronenlücke (teilweise) auszugleichen vermag. Die denkbaren η^4 - und η^6 -koordinierten Styrolkomplexe des Typs [Rh(sty)(NH₃)_x(PH₃)_{2-x}]⁺ (x=0-2) wurden ebenfalls berechnet (Abbildung 25). Die erhaltenen Strukturen nebst relativen Energien sind in Abbildung 28 gezeigt. Auf die Berechnung η^2 -koordinierter Komplexe wurde verzichtet, da sie sich auf Grund der oben diskutierten Analogie zu den entsprechenden Ethylenverbindungen ähnlich wie die dreifach-koordinierten Ethylenkomplexe aus Abschnitt 3.4.2 verhalten sollten und somit auf dem betrachteten Modell

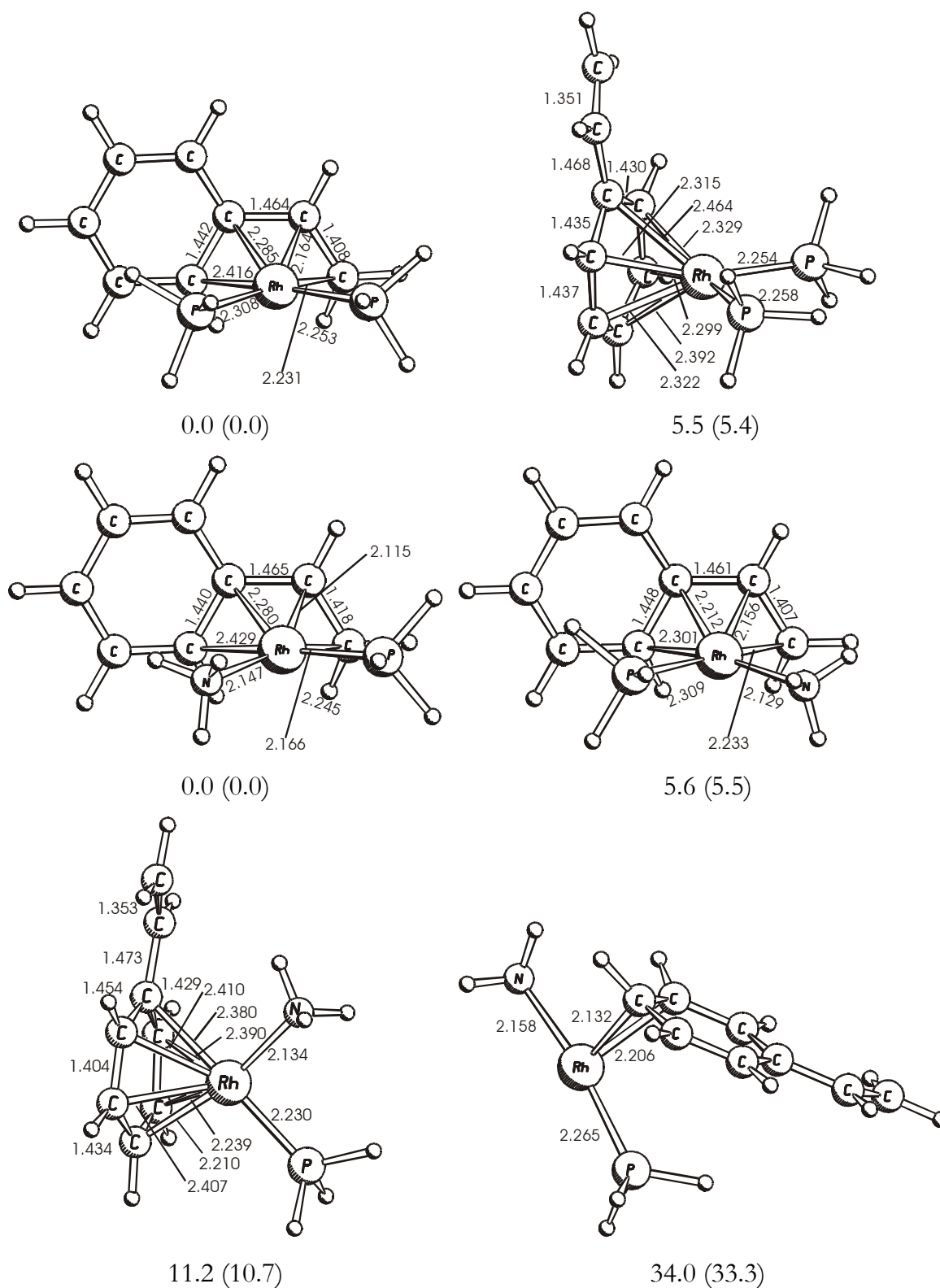


Abbildung 28: Bindungslängen[Å] und relative elektronische Energien von Isomeren[kcal/mol, ohne (mit) ZPE] berechneter Modellkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)_x(\text{PH}_3)_{2-x}]^+$ ($x=0-2$).

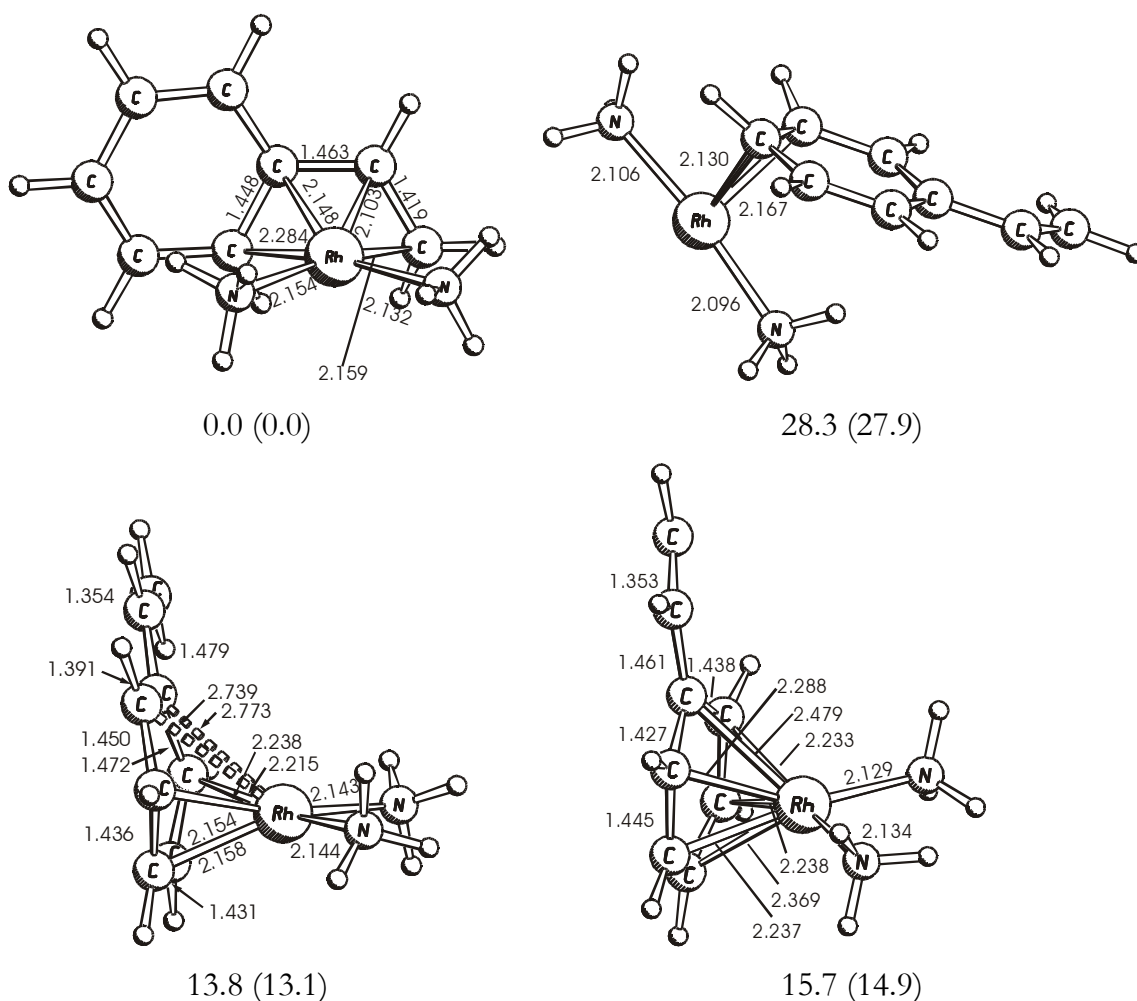


Abbildung 28 (cont)

niveau energetisch so weit von den vierfach-koordinierten Komplexen entfernt sind, dass sie im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus der Rh-katalysierten Aminierung nicht relevant sein dürften.

Der wichtigste Unterschied zwischen den in Abbildung 26 und Abbildung 28 gezeigten Strukturen liegt darin, dass bei den Komplexen mit zwei XH_3 -Liganden stets Komplexe mit einer η^6 -Koordination über den Phenylring existieren, auch wenn diese in keinem Fall die energetisch günstigste Spezies bilden. Zwischen beiden Serien analog verläuft hingegen die Tendenz, dass die Koordination des Phenylrings an das Rh-Zentrum mit zunehmender Anzahl NH_3 -Liganden (bzw. abnehmender Anzahl PH_3 -Liganden) ungünstiger wird. Auch ist beiden Serien die Eigenschaft gemein, dass sich ein NH_3 -ligand bevorzugt syn zum Phenylring anordnet, während ein PH_3 -Ligand in dieser Position ungün-

stig ist. Vergleicht man die Metall-Ligandabstände zwischen den Komplexen mit zwei und drei XH_3 -Liganden, so findet man beim Übergang von drei nach zwei XH_3 -Liganden stets eine Verkürzung der Rh-X Bindungen bei gleichzeitiger Verlängerung der ‚gegenüberliegenden, äußeren‘ Rh-C Bindungen in 1- und 4-Position des koordinierten Butadiensystems. Gleichzeitig verlängert sich die C-C Bindung in 2-Position des Butadiensystems leicht, während sich die beiden Bindungen in 1- und 3-Position leicht verkürzen. Eine Koordination über den Phenylring erfolgt in der Regel η^6 -artig, wobei die Ebene aus dem Rh und den beiden Heteroatomen der XH_3 -Gruppen die Ebene des Phenylrings entweder an der Position von zwei *para*-ständigen C-Atomen des Phenylrings oder auf zwei gegenüberliegenden C-C Bindungen schneiden kann. Für jedes Paar von C-Atomen wird nur eine der beiden Möglichkeiten eingenommen, wobei die genaue Schnittposition bei jedem Molekül unterschiedlich ist. Von den daraus resultierenden drei (identische XH_3 -Gruppen) bzw. sechs (unterschiedliche XH_3 -Gruppen) denkbaren Rotameren konnte die überwiegende Anzahl als Minimum lokalisiert werden. Die energetischen Unterschiede zwischen den Rotameren sind allerdings mit 0-3 kcal/mol so klein, dass auf eine Darstellung jedes gefundenen Minimums in Abbildung 28 verzichtet wurde und nur das jeweils energieniedrigste Rotamer gezeigt ist. Die beobachteten sechs Rh-C Bindungen eines Komplexes besitzen untereinander eine deutlich unterschiedliche Bindungslänge, die grob einen Bereich von 2.2-2.5 Å abdeckt. Dieser Bereich liegt etwas oberhalb des Bereichs der Rh-Olefinbindung von 2.1-2.25 Å. Meist werden vier Rh-C Bindungen gefunden, die eine ähnliche Bindungslänge zeigen, während die beiden anderen Bindungen deutlich verlängert sind (oft >2.4 Å). Die beiden C-Atome mit der verlängerten Bindung befinden sich entweder ortho- oder para-ständig im Phenylring. Diese beiden Bindungstypen könnte man durch die beiden in Abbildung 29 gezeigten Grenzformen der Koordination beschreiben, zwischen denen sich die berechneten Komplexe einordnen.

Die relative energetische Lage der einzelnen Isomere der Styrolkomplexe mit zwei weiteren XH_3 -Liganden ist ebenfalls aus Abbildung 28 ablesbar. Sie belegt, dass unabhängig davon, ob das Ligandregime durch Phosphan- oder Ammoniakligan-

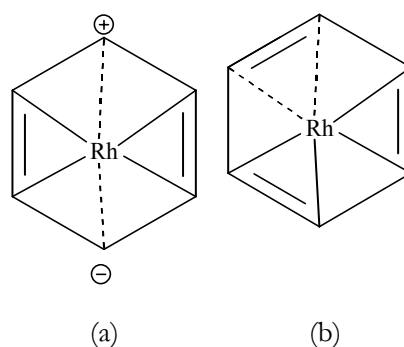


Abbildung 29: Zwei mesomere Grenzformen der Koordination eines Phenylrings an ein Rh(I)-Zentrum.

den ergänzt wird, stets die η^4 -Koordination über die vinyliche Doppelbindung und eine Doppelbindung des Ringsystems energetisch am günstigsten ist. Die Ligandenaustauschenergien in Tabelle 32 stellen die relative Energie dieses (niedrigsten) Isomers jedes Komplexes in den Kontext aller weiteren Energien des Kapitels. Die berechneten Ligandenaustauschenergien liegen mit 22.9-27.0kcal/mol zwischen dem Bereich von 0-15kcal/mol, in dem die meisten

vierfach-koordinierten Verbindungen zu finden sind (Tabelle 25), und dem Bereich der ‚klassischen‘ dreifach-koordinierten Komplexe aus Tabelle 26, der grob mit 40-60kcal/mol angegeben werden kann. Die nicht berechneten η^2 -koordinierten Styrolkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{XH}_3)_2]^+$, die ausschließlich über die vinyliche Doppelbindung koordiniert sind, sollten wegen der in den vorangegangenen Abschnitten gefundenen energetischen Ähnlichkeit dieses Koordinationstypus mit einfachen Ethylenkomplexen ebenfalls im Bereich von 40-60kcal/mol angesiedelt sein. Der Grund für diese Zwischenstellung der η^4 -koordinierten Styrolkomplexe liegt in der Fähigkeit des Styrolliganden, in dieser Koordination vier Elektronen zur Bindung beizusteuern und so die 16VE-Konfiguration am Rh formal herzustellen. Dass die Donierung des zweiten Elektronenpaars durch das Styrol energetisch nicht so effizient ist, zeigt sich an der Tatsache, dass die elektronischen Ligandenaustauschenergien trotz formaler Erfüllung der 16VE-Regel deutlich kleiner sind als die der entsprechenden *cis*-Diethylenkomplexe (z.B. *cis*- $[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{PH}_3)_2]^+$; $L=17.0$ vs. $[\text{Rh}(\eta^4\text{-sty})(\text{PH}_3)_2]^+$; $L=23.7$ kcal/mol oder *cis*- $[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)_2]^+$; $L=9.9$ vs. $[\text{Rh}(\eta^4\text{-sty})(\text{NH}_3)_2]^+$; $L=27.0$ kcal/mol). Auch ist die Assoziationsenergie eines weiteren XH_3 -Liganden an die η^4 -Styrolkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{XH}_3)_2]^+$ unter Bildung von η^4 -koordinierten 18VE-Komplexen (Tabelle 30, Zeile 2) mit -10 bis -18kcal/mol etwas größer als die Assoziationsenergie an die vierfach-koordinierten Ethylenkomplexe mit -8 bis -15kcal/mol (Tabelle 28), was ein etwas größeres Elektronendefizit am Rh vermuten lässt.

Tabelle 32: Ligandenaustauschenergien der niedrigsten η^4 -koordinierten Rh(I)-Modellverbindungen mit Styrol und zwei weiteren XH_3 -Liganden.

Verbindung	L^a
$[\text{Rh}(\text{sty})(\text{PH}_3)_2]^+$	23.7 (20.4)
$[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)]^+$	N syn Ph 22.9 (20.5)
	P syn Ph 28.5 (26.0)
$[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)_2]^+$	27.0 (25.0)

^a Ligandenaustauschenergie bezogen auf $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$. Angaben in Klammern inklusive ZPE.

Zur Beantwortung der Ausgangsfrage, in wieweit die besonderen Koordinationsmöglichkeiten des Styrols einen Einfluss auf die Komplexchemie dieses Liganden im Kontext der Rh-katalysierten Aminierung haben, kann zunächst folgende Feststellung gemacht werden: Eine η^4 - oder η^6 -Koordination rein über den Phenylring des Styrols ist energetisch stets stark benachteiligt. Sie kann daher maximal als sehr energiereiche Zwischenstufe zu einem späten Zeitpunkt im Zusammenhang mit einem stark exothermen Schritt im Katalysezyklus auftreten. Da die Aminierungsreaktion selbst praktisch thermoneutral ist, sind derartige Komplexe maximal im stark exothermen Hydrierungsschritt der oxidativen Aminierung wahrscheinlich. Es verbleibt also die Frage, ob die η^4 -Koordination unter Verwendung der vinylischen Doppelbindung (Typ d aus Abbildung 24) koordinationschemisch eine Rolle spielt. Aus der vorangegangenen Diskussion ist ersichtlich, dass diese Frage auf einen Vergleich der Ligandenaustauschenergien der η^4 -koordinierten Komplexe mit zwei XH_3 -Liganden mit den η^2 -koordinierten Styrolkomplexen mit drei XH_3 -Liganden aus Tabelle 31 und den olefinfreien Komplexen aus Tabelle 25 hinausläuft. Während die η^2 -Styrolkomplexe aus Tabelle 31 und die olefinfreien Komplexe aus Tabelle 25 elektronisch (und vermutlich auch thermodynamisch) ähnliche Energie besitzen und damit je nach angebotener Ligandkonzentration nebeneinander vorliegen können, liegen die (elektronischen) Ligandenaustauschenergien der η^4 -Komplexe aus Tabelle 32 rund 20 kcal/mol höher. Selbst wenn man die entropische Stabilisierung von 8-16 kcal/mol berücksichtigt, sind diese Komplexe nach wie vor signifikant instabiler – besonders da der bei der Katalyse anwesende hohe Ligandüberschuß die entropischen Vorteile deutlich dezimiert. Für das betrachtete Modellsystem aus PH_3 , NH_3 und Styrol scheint die Beteiligung von η^4 -Komplexen wegen der ungünstigen Lage der Komplexgleichgewichte kaum wahrscheinlich, sie kann aber auch nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da die thermodynamische Ligandenaustauschenergie noch unterhalb der Ligandenaustauschenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts des Modellkatalysezyklus aus Kapitel 4 liegt. Eine niedrige Aktivierungsbarriere für einen Angriff eines externen Ammoniakmoleküls auf das η^4 -koordinierte Styrol vorausgesetzt, wäre eine konkurrenzfähige Reaktionssequenz über eine solche Spezies trotz der ungünstigen Gleichgewichtslage zwar nicht wahrscheinlich, aber nach wie vor denkbar.

3.4.5. Inkrementsystem zur Berechnung von Ligandenaustauschenergien

Grundgedanke

In den vorangegangenen Abschnitten wurden eine große Zahl drei- und vierfach-koordinierter Rh(I)-Komplexe mit den Modellliganden PH_3 , NH_3 und Ethylen beschrieben. Während ein Vergleich der Geometriedaten klare und relativ einfache Trends zeigte, konnten bei den Ligandenaustauschenergien allenfalls Tendenzen gefunden werden. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, dass beispielsweise die Dissoziationsenergie eines Liganden nicht nur von der ‚intrinsischen‘ Stärke der Metall-Ligandbindung sondern auch vom Einfluss des Liganden auf die Nachbarliganden abhängt. Ohne ein Verständnis des Zusammenhangs zwischen Ligandenaustauschenergie und Ligandtyp bzw. -anordnung ist es aber nicht möglich, die berechneten Daten zu verallgemeinern, d.h. auf nicht berechnete Komplexe oder auf Komplexe mit anderen Liganden zu übertragen. Es wäre daher erstrebenswert, ein System zu entwickeln, mit dem man allein aus der Art und der Anordnung der Liganden eines Rh(I)-Komplexes die Ligandenaustauschenergie vorhersagen kann. Ein solches Verfahren soll im folgenden vorgestellt werden.

Grundgedanke des Verfahrens ist die Annahme, dass die Ligandenaustauschenergie L eines Komplexes K vollständig als Summe linearer Beiträge geschrieben werden kann:

$$L_K = \sum n_{jK} I_j \quad (67)$$

Jeder Term der Summe ist ein Produkt aus einer Anzahl n_{jK} und einer Energie I_j , wobei I_j den konstanten Energiebetrag eines bestimmten physikalischen Effekts bezeichnet und n_{jK} angibt, wie oft dieser Effekt in einem Komplex auftritt. I_j ist für sämtliche Komplexe konstant, während sich n_{jK} leicht aus Art und Anordnung der Liganden des betrachteten Komplexes bestimmen lässt. Der Aufbau des Systems ähnelt den wohlbekannten Inkrementsystemen zur Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen, mit deren Hilfe man die Verschiebung einzelner Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome einer organischen Verbindungen an Hand der zweidimensionalen Struktur der Verbindung und eines tabellierten Satzes fester Inkremente bestimmen kann. In Analogie zu diesen Inkrementsystemen wird das vorgestellte Verfahren ebenfalls als ‚Inkrementsystem‘ und die einzelnen Energiebeiträge als ‚Inkremente‘ bezeichnet.

Neben der mathematischen Form des Inkrementsystems ist die Auswahl der Inkremente die nächste wichtige Entscheidung. Durch die Auswahl wird

festgelegt, welche physikalisch-chemischen Effekte direkt modelliert werden sollen. Nach der chemischen Intuition würde man von drei Klassen von Effekten erwarten, dass sie einen signifikanten Einfluss auf die Ligandenaustauschenergie haben:

1. Art und Oxidationsstufe des Metallatoms
2. Art jedes Liganden
3. Anordnung der Liganden um das Zentralatom

Die erste Klasse muss von dem zu entwickelnde Inkrementensystem nicht berücksichtigt werden, da sämtliche zu beschreibenden Komplexe kationische Rh(I)-Komplexe sind. Die zweite Klasse beschreibt die intrinsische Bindungsenergie eines Liganden an das entsprechende Zentralatom in der gegebenen Oxidationsstufe. Diese Bindungsenergie ist für jeden Liganden spezifisch, d.h. pro Ligand muss genau ein Inkrement dieser Klasse existieren. Man kann das Inkrement entweder als ‚intrinsische Dissoziationsenergie‘ des Liganden definieren, oder man bestimmt es als ‚intrinsische Austauschenergie‘ des Liganden gegen einen Standardliganden. Welche von den beiden Definitionen für einen gegebenen Liganden sinnvoller ist, hängt von der Definition des Referenzkomplexes der Ligandenaustauschenergie ab, also von der Definition des Nullpunkts der Energieskala, die durch das Inkrementensystem berechnet werden soll. Da in diesem Kapitel der Komplex $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$ als Referenzkomplex der Ligandenaustauschenergie gewählt wurde, also $L([\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+) = 0 \text{ kcal/mol}$ ist, wurde das Inkrement des PH_3 -Liganden als Dissoziationsinkrement definiert, während die Inkremente aller übrigen Liganden intrinsische Austauschenergien des Liganden bezogen auf den Standardliganden PH_3 sind.

Für die Definition von Inkrementen für die Anordnung der Liganden (Klasse 3) greift man am besten auf die in der Koordinationschemie vierfachkoordinierter Komplexe verbreiteten Konzepte zurück. In der klassischen Werner-Chemie quadratisch-planarer Verbindungen wird die Reaktivität und die relative Stabilität eines Liganden in einem gegebenen Ligandregime an Hand der Nachbargruppeneffekte vorhergesagt. Entscheidend hierfür ist der gegenüberliegende Ligand, der über den so genannten *trans*-Effekt die Reaktivität bzw. über den *trans*-Einfluss die Stabilität eines Liganden beeinflusst[269]; Nachbargruppeneffekte von direkt benachbarten Liganden (*cis*-Effekt bzw. *cis*-Einfluss) sind deutlich kleiner und werden meist vernachlässigt. Um dieses Konzept für die Entwicklung eines linearen Inkrementensystems nutzbar zu machen, ist es notwendig, für jedes mögliche Paar von Liganden (L1,L2) je ein Inkrement die gegenüberliegende (*trans*) und

ggf. auch für die benachbarte (*cis*) Anordnung der Liganden einzuführen¹⁴. Die Verwendung von *cis*- und *trans*-Inkrementen als geometrische Inkremente hat zudem den Vorteil, dass die *cis*- (d.h. benachbart, ca. 90° Bindungswinkel) bzw. *trans*- (d.h. gegenüber, ca. 180° Bindungswinkel) Anordnung zweier Liganden in allen relevanten Strukturtypen die einzigen relativen Anordnungen sind, die zwei Liganden einnehmen können: sowohl die lineare Anordnung der zweifach-koordinierten Verbindungen als auch die T-förmige bzw. quadratisch-planare Anordnung der dreifach- bzw. vierfach-koordinierten Verbindungen besitzen ausschließlich Bindungswinkel zwischen zwei Liganden von ca. 90° oder 180°. Die fünffach-koordinierten Verbindungen hingegen besitzen in der trigonal-bipyramidalen Koordination in der Equatorialen noch eine weitere Anordnungsmöglichkeit (beide Liganden equatorial mit ca. 120° Bindungswinkel). Komplexe dieses Typs wären daher nur durch Hinzunahme weiterer Typen von geometrischen Inkrementen durch das Inkrementsystem beschreibbar. Ähnliches gilt in beschränkterem Maße auch für die berechneten Styrolkomplexe mit ihren unterschiedlichen Koordinationsmodi.

Bestimmung der Inkremente

Ziel des Inkrementsystems ist es, die Ligandenaustauschenergie beliebiger dreifach- und vierfach-koordinierter, kationischer Rh(I)-Komplexe mit den Modellliganden Ethylen, PH₃ und NH₃ vorherzusagen. Dabei soll das Inkrementsystem keine qualitativ falschen Vorhersagen zur relativen Stabilität zweier beliebiger in den Abschnitten 3.4.1 oder 3.4.2 vorgestellter Modellverbindungen machen, sofern die Differenz der quantenchemisch berechneten Ligandenaustauschenergie signifikant von 0 verschieden ist. Erste Versuche mit kompakten Inkrementsystemen mit einer möglichst kleinen Zahl an Inkrementen, die entweder nur geometrische Inkremente oder nur intrinsische Inkremente und *trans*-Inkremente oder aber intrinsische, einige *trans*- und die wichtigsten *cis*-Inkremente enthielten, zeigten nicht die geforderte Genauigkeit bei der Berechnung der relativen Ligandenaustauschenergie. Daher wurde auf ein Inkrementsystem zurückgegriffen, das alle möglichen Inkremente aus den Bereichen ‚intrinsische Ligandenergie‘, ‚*trans*-Einfluss‘ und ‚*cis*-Einfluss‘ ent-

¹⁴ Die Definition von Inkrementen für jedes mögliche Ligandenpaar erschwert natürlich die Erweiterung des Inkrementsystems, da für jeden Liganden, der zu einem Inkrementsystem mit n Liganden hinzugefügt werden soll, genau $2 \cdot (n+1)$ neue Inkremente der Klasse 3 optimiert werden müssen. Es wäre daher hilfreich, wenn eine Funktion $cis(L1, L2)$ bzw. $trans(L1, L2)$ gefunden werden könnte, die aus einem Satz ligandspezifischer Daten für die Liganden $L1$ und $L2$ das Paarinkrement $cisL1-L2$ und $transL1-L2$ berechnet. Zur Erweiterung des Inkrementsystems müssten in diesem Fall nur noch der Satz der ligandspezifischen Parameter des neuen Liganden bestimmt werden, der bei größeren Ligandsystemen deutlich kleiner als $2 \cdot (n+1)$ sein sollte.

hält. Das Inkrementsystem umfasst 15 Inkremente, die sich wie folgt aufteilen:

- drei Substitutionsinkremente: D_p für die Dissoziation eines PH_3 (also für die Schaffung einer Ligandlücke), $S_{p \rightarrow N}$ für die Substitution eines PH_3 - gegen einen NH_3 -Liganden und $S_{p \rightarrow E}$ für die Substitution eines PH_3 gegen Ethylen
- sechs *trans*-Inkremente $trans_{p-p}$, $trans_{N-N}$, $trans_{E-E}$, $trans_{p-E}$, $trans_{p-N}$, $trans_{N-E}$ zur Berücksichtigung der entsprechenden *trans*-Einflüsse
- sechs *cis*-Inkremente cis_{p-p} , cis_{N-N} , cis_{E-E} , cis_{p-E} , cis_{p-N} , cis_{N-E} zur Berücksichtigung der entsprechenden *cis*-Einflüsse

Zur Berechnung der Ligandenaustauschenergie eines Komplexes mit dem Inkrementsystem werden also pro NH_3 - bzw. Ethylenligand ein $S_{p \rightarrow N}$ bzw. $S_{p \rightarrow E}$ -Inkrement und pro Ligandlücke ein D_p -Inkrement zur Summe der *cis*- und *trans*-Inkremente sämtlicher paarweiser Anordnungen der Liganden addiert. Vierfach-koordinierte Komplexe benötigen zur Berechnung also neben gegebenenfalls vorhandenen $S_{p \rightarrow N}$ - bzw. $S_{p \rightarrow E}$ -Inkrementen genau zwei *trans* und vier *cis*-Inkremente, dreifach-koordinierte Komplexe neben den $S_{p \rightarrow N}$ - bzw. $S_{p \rightarrow E}$ -Inkrementen genau ein D_p -, ein *trans*- und zwei *cis*-Inkremente etc. Die Ligandenaustauschenergie des *cis*- $[Rh(eth)(NH_3)_2(PH_3)]^+$ wird beispielsweise nach folgender Gleichung bestimmt:

$$L = S_{p \rightarrow E} + 2 \cdot S_{p \rightarrow N} + trans_{N-p} + trans_{N-E} + cis_{N-N} + cis_{N-p} + cis_{N-E} + cis_{p-E}$$

Die Werte der Inkremente selbst wurden durch Lösen des inhomogenen linearen Gleichungssystems gefunden, das sämtliche 25 in den Abschnitten 3.4.1 und 3.4.2 berechneten Modellkomplexe mit je einer Gleichung berücksichtigt: die linke Seite jeder Gleichung bildet die Berechnungsgleichung zur Bestimmung der Ligandenaustauschenergie des Komplexes nach dem Inkrementsystem mit den Inkrementen als Variablen und die rechte Seite die quantenchemisch bestimmte Ligandenaustauschenergie ohne ZPE-Korrektur. Das Gleichungssystem ist hochgradig linear abhängig, was schon daran zu erkennen ist, das es mehr Gleichungen als Variablen enthält. Der Rang der zugehörigen Matrix ist mit einem Wert von 14 um 1 kleiner als die Anzahl der Variablen, d.h. auch unter Berücksichtigung sämtlicher verfügbarer Daten ist das Gleichungssystem unterbestimmt und der Wert eines Inkrements kann frei gewählt werden. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in den (impliziten) Nebenbedingungen, die das gleichzeitige Auftreten bestimmter Inkremente in einer Gleichung beschränken. Beispiele solcher Nebenbedingungen sind die Ein-

schränkung, dass $\text{cis}_{\text{N-X}}$ - oder $\text{trans}_{\text{N-X}}$ -Inkrementen nie ohne das $\text{S}_{\text{P} \rightarrow \text{N}}$ -Inkrement in einer Gleichung auftreten können oder dass bei dreifach- oder vierfach-koordinierten Komplexen ein $\text{trans}_{\text{Y-X}}$ -Inkrement stets zusammen mit mindestens einem $\text{cis}_{\text{Y-X}}$ -Inkrement auftreten muss.

Während die freie Wählbarkeit eines Inkrements (und damit auch das Weglassen desselben) keinen Einfluss auf die Qualität der energetischen Vorhersagen des Inkrementsystems hat, ist sie für die Interpretation der Inkremente nicht tragbar, da der Zahlenwert jedes Inkrements maßgeblich von der Belegung der frei wählbaren Variablen abhängt. Um die Unterbestimmung aufzulösen, ist die Berücksichtigung der Ligandenaustauschenergie mindestens einer zweifach-koordinierten Spezies notwendig. Daher wurde die Ligandenaustauschenergie der Komplexe $[\text{RhL}_2]^+$ in linearer Anordnung im elektronischen Grundzustand berechnet, der für sämtliche Fälle ein Triplettzustand ist. Die Ligandenaustauschenergien sind in Tabelle 33 zusammengestellt. Interessanterweise hat die Auswahl, welcher der drei aus Tabelle 33 ableitbaren Gleichungen zur Bestimmung der frei wählbaren Variable benutzt wird, kaum einen Einfluss auf den Wert des Inkrements: offenbar ist das Inkrementensystem auch in der Lage, die Ligandenaustauschenergie zweifach-koordinierter Rh(I)-Spezies korrekt vorherzusagen, obwohl die Komplexe einen von den übrigen Verbindungen abweichenden elektronischen Grundzustand besitzen! Eine Erweiterung des Inkrementsystems auf zweifach-koordinierte Komplexe scheint damit ohne Einbußen in der Genauigkeit möglich. Entsprechend wurden alle drei aus Tabelle 33 ableitbaren Gleichungen in das Gleichungssystem zur Optimierung der Inkremente einbezogen.

Das nunmehr überbestimmte Gleichungssystem aus insgesamt 28 Gleichungen mit 15 Variablen wurde durch lineare Ausgleichsrechnung gelöst[401]. Das Rechenverfahren garantiert, dass die gefundenen Parameter in einem ‚least square‘-Sinne optimal sind, d.h. die Summe der Quadrate der Restfehler minimal ist. Die Lösung der Normalengleichungen erfolgte mit dem Programm MuPAD[402]. Die erhaltenen Werte der Inkremente sind in Tabelle 34 zusammengefasst. Tabelle 35 stellt für alle berechneten Modellkomplexe die

Tabelle 33: Ligandenaustauschenergien zweifach-koordinierter Rh(I)-Modellverbindungen.

Verbindung	L ^a
$[\text{Rh}(\text{PH}_3)_2]^+$	85.7 ^b
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2]^+$	80.4 ^b
$[\text{Rh}(\text{eth})_2]^+$	95.4 ^b

^a elektronische Ligandenaustauschenergie bezogen auf $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$.

^b Lineare Anordnung im Triplett-Grundzustand.

mit dem Inkrementensystem berechneten Ligandenaustauschenergien den quantenchemischen Energien gegenüber. Der durchschnittliche Fehler zwischen den Ligandenaustauschenergien aus den quantenchemischen Rechnungen und dem Inkrementensystem ist im Rahmen der Rundung exakt 0.00kcal/mol und auch der durchschnittliche absolute Fehler ist mit 0.28kcal/mol sehr klein. Die Standardabweichung liegt mit 0.34kcal/mol in der gleichen Größenordnung. Wenn man bedenkt, dass die ‚zufälligen Fehler‘ der quantenchemischen Rechnungen, die aus der möglicherweise unvollständigen Optimierung der XH_3 -Rotationen resultieren, ebenfalls rund 0.3kcal/mol pro falsch orientierter XH_3 -Gruppe betragen, so ist die Korrelation als nahezu perfekt anzusehen. Die größten Abweichungen zwischen quantenchemischer und Inkrementenergie werden mit 0.74kcal/mol beim $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_3]^+$ gefolgt von 0.64kcal/mol beim *trans*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)]^+$ und 0.57kcal/mol beim *cis*- $[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)]^+$ beobachtet. Nur zwei Komplexpaare werden von Inkrementensystem und quantenchemischer Berechnung qualitativ unterschiedlich eingeordnet: im Komplexpaar $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{PH}_3)_3]^+ / [\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_3]^+$ ist quantenchemisch das $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_3]^+$ um 0.4kcal/mol günstiger, während das Inkrementensystem das $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{PH}_3)_3]^+$ um 0.1kcal/mol begünstigt. Die Komplexe *trans*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+ / \text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{PH}_3)^+$ werden quantenchemisch als energiegleich berechnet, während das Inkrementensystem das *trans*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$ mit 0.2kcal/mol bevorzugt. Bei beiden qualitativen Unterschieden liegen die Energiedifferenzen zwischen den beiden Komplexen sowohl quantenchemisch als auch nach dem Inkrementensystem unter 0.5kcal/mol und können daher als nicht signifikant eingestuft werden. Das Inkrementensystem ist damit in der Lage, die quantenchemischen Ligandenaustauschenergien sowohl qualitativ als auch quantitativ zu reproduzieren.

Tabelle 34: Optimierte Parameter des Inkrementensystems[kcal/mol].

<i>trans</i> -Inkmente						<i>cis</i> -Inkmente					
P-P	N-N	E-E	P-N	P-E	N-E	P-P	P-N	P-E	N-E	N-N	E-E
5.85	-13.00	15.22	-6.34	10.92	-2.53	-2.85	0.53	-1.52	-1.59	3.42	1.38
Substitutionsinkmente											
D_P			$S_{P \rightarrow N}$			$S_{P \rightarrow E}$					
40.00			6.69			0.04					

Tabelle 35: Vergleich quantenmechanisch und mit dem Inkrement-system berechneter Ligandenaustauschenergien der zur Optimierung des Inkrement-systems herangezogenen Rh(I)-Modellverbindungen.

Verbindung	L ^a		Fehler
	DFT	Inkrement-system	
[Rh(eth) ₄] ⁺	36.3	36.1	-0.2
[Rh(PH ₃) ₄] ⁺	0.0	0.3	0.3
[Rh(NH ₃) ₄] ⁺	14.9	14.4	-0.5
<i>cis</i> -[Rh(NH ₃) ₂ (PH ₃) ₂] ⁺	2.1	2.3	0.2
<i>cis</i> -[Rh(eth) ₂ (PH ₃) ₂] ⁺	17.0	17.4	0.4
<i>cis</i> -[Rh(eth) ₂ (NH ₃) ₂] ⁺	9.9	10.0	0.1
<i>trans</i> -[Rh(NH ₃) ₂ (PH ₃) ₂] ⁺	8.5	8.4	-0.2
[Rh(eth)(PH ₃) ₃] ⁺	7.9	8.1	0.2
[Rh(eth)(NH ₃) ₃] ⁺	7.5	8.2	0.7
[Rh(NH ₃)(PH ₃) ₃] ⁺	1.7	1.6	-0.1
[Rh(NH ₃) ₃ (PH ₃)] ⁺	8.5	8.6	0.1
<i>trans</i> -[Rh(eth)(NH ₃) ₂ (PH ₃)] ⁺	9.4	9.2	-0.2
<i>trans</i> -[Rh(eth)(NH ₃)(PH ₃) ₂] ⁺	8.3	8.1	-0.2
<i>cis</i> -[Rh(eth)(NH ₃) ₂ (PH ₃)] ⁺	5.3	5.4	0.1
<i>cis</i> -[Rh(eth) ₂ (NH ₃)(PH ₃) ₂] ⁺	14.3	14.0	-0.3
<i>cis</i> -[Rh(eth)(NH ₃)(PH ₃) ₂] ⁺	6.5	5.9	-0.6
[Rh(eth) ₃] ⁺	57.7	58.1	0.4
<i>trans</i> -[Rh(NH ₃) ₂ (PH ₃)] ⁺	40.8	41.4	0.6
<i>cis</i> -[Rh(NH ₃) ₂ (PH ₃)] ⁺	50.9	51.0	0.1
[Rh(NH ₃) ₃] ⁺	54.2	53.9	-0.3
<i>cis</i> -[Rh(eth) ₂ (PH ₃)] ⁺	50.7	50.9	0.2
<i>cis</i> -[Rh(eth) ₂ (NH ₃)] ⁺	44.6	44.0	-0.6
<i>trans</i> -[Rh(NH ₃)(PH ₃) ₂] ⁺	53.4	53.6	0.2
<i>cis</i> -[Rh(NH ₃)(PH ₃) ₂] ⁺	38.1	38.0	-0.1
[Rh(PH ₃) ₃] ⁺	40.7	40.2	-0.6
<i>trans</i> -[Rh(PH ₃) ₂] ⁺	85.7	85.9	0.2
<i>trans</i> -[Rh(NH ₃) ₂] ⁺	80.4	80.4	-0.0
<i>trans</i> -[Rh(eth) ₂] ⁺	95.4	95.3	-0.1

^a Ligandenaustauschenergie bezogen auf [Rh(PH₃)₄]⁺ in kcal/mol ohne ZPE

Die aus Tabelle 35 extrahierbaren statistischen Daten zeigen, dass das Inkrementsystem die Komplexe, an denen es optimiert wurde, exzellent reproduzieren kann. Für eine Abschätzung der Vorhersagegenauigkeit in Bezug auf neue, nicht berechnete Komplexe sind die angegebenen Fehlergrenzen wahrscheinlich zu optimistisch. Um eine grobe Abschätzung der Leistungsfähigkeit des Inkrementsystems zu erhalten, wurden alle berechneten Komplexe in einen minimalen ‚Trainingsdatensatz‘ aus 15 Komplexen und einen Testdatensatz aus 13 Komplexen aufgeteilt. Die Inkremente werden durch Lösung des aus dem Trainingsdatensatz abgeleiteten Gleichungssystems bestimmt und reproduzieren daher die Ligandenaustauschenergien dieser Verbindungen exakt, während sich die Komplexe des Testsatzes für die Inkremente wie neue, bislang unbekannte Komplexe verhalten. Bei geeigneter Wahl des Trainingssatzes wird eine Belegung der Inkremente erreicht, die den in Tabelle 34 dargestellten Zahlenwerten ähnelt und auch eine vergleichbare Genauigkeit über den gesamten Datensatz besitzt (durchschnittlicher absoluter Fehler: 0.37, Standardabweichung: 0.62). Die Performanz des Inkrementsystems bezogen auf den Testsatz allein ist mit 0.73kcal/mol durchschnittlichem absoluten Fehler bei 0.87kcal/mol Standardabweichung erwartungsgemäß etwas schlechter als im optimierten Inkrementsystem aus Tabelle 34, liegt aber immer noch unter 1kcal/mol und kann somit als exzellent bezeichnet werden. Auch die maximal auftretenden Fehler sind mit -1.8kcal/mol ($[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2]^+$) und -1.4kcal/mol ($\text{cis-}[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)]^+$) kleiner als 2kcal/mol und damit kaum größer als die Fehler des zu Grunde liegenden Dichtefunktional. Es besteht daher eine große Wahrscheinlichkeit, dass auch das Inkrementsystem mit den in Tabelle 34 definierten Inkrementen für neue Komplexe eine hohe Performanz zeigt.

Diskussion

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die Energiewerte der Inkremente optimiert und es konnte gezeigt werden, dass das Inkrementsystem mit den optimierten Inkrementen die quantenchemisch berechneten Ligandenaustauschenergien sehr gut reproduzieren kann. Offenbar ist es mit dem Inkrementsystem möglich, die ‚Physik‘ hinter den Energiedifferenzen hinreichend gut zu modellieren. Man kann die Energiewerte der Inkremente aus Tabelle 34 daher auch verwenden, um ein besseres Verständnis der Ursachen der unterschiedlichen Ligandenaustauschenergien zu erlangen. Man erkennt leicht, dass das Dissoziationsinkrement D_p das bei weitem größte Inkrement ist, was die Beobachtung erklärt, dass die Gruppen der zweifach-, dreifach-

und vierfach-koordinierten Komplexen energetisch gut separiert sind. Die Substitutionsinkremente $S_{P \rightarrow N}$ und $S_{P \rightarrow E}$ hingegen sind relativ klein, was bedeutet, dass die Unterschiede in der intrinsischen Bindungsenergie zwischen den Liganden eth, PH_3 und NH_3 relativ gering sind. In diesen geringen Unterschieden liegt der Grund, weshalb keine einfachen Aussagen über die unterschiedlichen Bindungsstärken der Liganden gemacht werden können. Der wichtigste energetische Beitrag eines Liganden liegt eben nicht in seiner intrinsischen Bindungsstärke zum Metall, sondern in den energetischen Beiträgen aus seinen Wechselwirkungen mit den übrigen Liganden – oder anders formuliert: die Ligandenaustauschenergie wird nicht primär durch die Art der Liganden, sondern hauptsächlich durch ihre Wechselwirkungen in der gegebenen Anordnung definiert. Betrachtet man die *cis*- und *trans*-Inkremente, die diese Anordnung definieren, so findet man erwartungsgemäß die größten energetischen Beiträge bei den *trans*-Inkrementen. Die Bedeutung der *cis*-Inkremente ist aber keineswegs gering, besonders wenn man berücksichtigt, dass bei drei- und vierfach-koordinierten Komplexen stets doppelt so viele *cis*- wie *trans*-Inkremente zur Ligandenaustauschenergie beitragen. Die größte Stabilisierung erfährt ein Ligand immer dann, wenn er sich *trans*-ständig zu einem NH_3 anordnet, was in der Konsequenz dazu führt, dass das $trans_{N-N}$ -Inkrement die bei weitem größte Stabilisierung aller *cis*- und *trans*-Inkremente besitzt. Dieses Ergebnis mag zunächst überraschen, korreliert aber gut mit den beobachteten Trends in den Metall-Ligand Bindungslängen aus Tabelle 24: je kürzer die Bindung, desto kleiner (negativer) ist das entsprechende *trans*-Inkrement. Vergleicht man die Inkremente cis_{N-X} bzw. $cis_{N-X'}$ zweier *trans*-ständig angeordneter Liganden X und X', so verkürzt sich stets die Bindung desjenigen Liganden, der das negativere cis_{N-X} -Inkrement besitzt.

Im Gegensatz zu einer $trans_{N-X}$ -Anordnung destabilisiert eine *trans*-ständige Anordnung zweier π -Akzeptorliganden den Komplex, wobei die Destabilisierung in Übereinstimmung mit dem Grad der π -Akzeptorfähigkeit in der Reihenfolge $trans_{E-E} > trans_{P-E} > trans_{P-P}$ abnimmt. Die Anordnung eines Liganden *trans* zu einem Ethylen wirkt deshalb mit Ausnahme der $trans_{N-E}$ -Anordnung stark destabilisierend, während umgekehrt eine cis_{X-E} -Anordnung mit Ausnahme des cis_{E-E} leicht stabilisierend wirkt; bei einem dreifach-koordinierten Komplex sollte sich der Ethylenligand daher bevorzugt so anordnen, dass er keinen *trans*-ständigen Liganden besitzt.

Tabelle 36: Vergleich quantenmechanisch und mit dem Inkrement-system berechneter Ligandenaustauschenergien zweifach-koordinierter Rh(I)-Modellkomplexe.

Verbindung	Linear ^a		Gewinkelt ^a	
	DFT	Inkrement-system	DFT	Inkrement-system
[Rh(eth) ₂] ⁺	95.4 ^b	95.3	86.8 ^c	81.5
[Rh(NH ₃) ₂] ⁺	80.4 ^b	80.4	100.5 ^c	96.8
[Rh(PH ₃) ₂] ⁺	85.7 ^b	85.9	82.3 ^c	77.2

^a Ligandenaustauschenergie bezogen auf [Rh(PH₃)₄]⁺ [kcal/mol, ohne ZPE]
^b Triplettzustand ^c Singulettzustand

Durch Vergleich der *cis* und *trans*-Inkmente kann man auch Vorhersagen zur bevorzugten Geometrie der zweifach-koordinierten Komplexe machen. Vergleicht man die *cis*_{X-X}- und *trans*_{X-X}-Inkmente, so würde man für X=NH₃ die lineare Anordnung als deutlich begünstigt erwarten, während für X=PH₃, eth eine gewinkelte Anordnung günstiger sein sollte. In der Tat kann man bei näherer Untersuchung der Energiehyperfläche neben den linearen (Triplett)-Komplexen aus Tabelle 33 auf der Singulett-Hyperfläche¹⁵ auch gewinkelte Komplexe finden, die einen Ligandbindungswinkel von knapp über 90° zeigen. Die quantenchemisch und mit dem Inkrementssystem berechneten Ligandenaustauschenergien der linearen und gewinkelten zweifach-koordinierten Komplexe sind in Tabelle 36 zusammengestellt. Man erkennt, dass das Inkrementssystem die relativen Energien der linearen und gewinkelten Komplexe qualitativ korrekt vorhersagt: für X=PH₃, eth sind tatsächlich die gewinkelten (Singulett)-Strukturen die energetisch günstigsten, während für X=NH₃ die lineare (Triplett)-Struktur die günstigste ist. Selbst die Ligandenaustauschenergien der gewinkelten Strukturen werden korrekt wiedergegeben, obwohl zwischen linearer und gewinkelter Struktur ein Spinübergang liegt. Der Fehler ist mit 3.7-5.3kcal/mol allerdings etwas größer. Alternativ zur im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Optimierung der Inkmente unter Verwendung der linearen (Triplett)-Strukturen kann man das Inkrementssystem

¹⁵ Gewinkelte Triplett-Komplexe konnten entweder nicht lokalisiert werden, oder sind energetisch oberhalb der Singulett-Komplexe angesiedelt. Lineare Singulett-Komplexe hingegen existieren für alle Liganden, sind aber deutlich energiereicher als die Triplett-Komplexe.

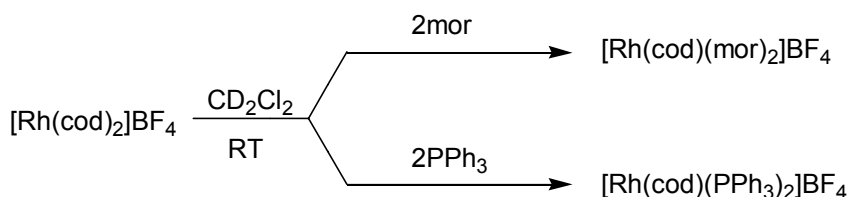
an den gewinkelten (Singulett)-Strukturen optimieren. Da die zweifach-koodinierten Komplexe bei der Optimierung im wesentlichen für die Verteilung der Energiebeiträge zwischen den Gruppen der *cis*- und der *trans*-Inkrementen zuständig sind (sie sind die einzigen Komplexe, die cis_X -Inkrementen ohne zugehörige $trans_X$ -Inkrementen besitzen), vergrößern sich bei einer solchen Neuoptimierung die *cis*-Inkrementen um 4-6kcal/mol bei gleichzeitiger Verkleinerung der *trans*-Inkrementen um 8-11kcal/mol, ohne die statistische Genauigkeit des Inkrementensystems wesentlich zu beeinflussen. Dies bedeutet, dass sowohl Singulett- als auch Triplettkomplexe gleichermaßen ein in sich konsistentes System mit den übrigen Komplexen bilden. Lediglich die relativen Energien zwischen den quantenmechanisch berechneten Singulett- und den Triplettverbindungen werden nicht ganz korrekt wiedergegeben, was zu den in Tabelle 36 gezeigten Fehlern führt. Da das BP86-Funktional bekannt dafür ist, Triplettzustände zu energiereich zu berechnen, sind die beobachteten Fehler möglicherweise nicht auf das Inkrementensystem, sondern auf Defizite des Dichtefunktionals zurückzuführen.

3.5. Ligandenaustauschenergien und NMR-chemische Verschiebungen experimentell untersuchter Systeme

Ein erster Schritt auf dem Weg zum Verständnis des katalytischen Prozesses besteht darin, einen Überblick über die in der Reaktionsmischung vorhandenen Teilchen zu erlangen. Dies ist insbesondere für die theoretischen Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus wichtig, da sie auf die möglichst fundierte Auswahl eines Moleküls als (postulierte) aktive Spezies angewiesen sind. Da aus spektroskopischen Untersuchungen im Vorfeld dieser Arbeit keine auswertbaren Daten erhalten werden konnten, wurden im Rahmen dieser Arbeit Anstrengungen unternommen, die Problematik durch eine Zusammenarbeit zwischen Theorie und Experiment zu beleuchten. Die experimentellen Arbeiten wurden von Christian Hartung aus dem Arbeitskreis Beller durchgeführt und sind in seiner Dissertation dokumentiert[28].

Da die Untersuchung der Reaktionsmischung als Ganzes sehr komplex ist, wurden zunächst einzelne Teilreaktionen untersucht. In einer Serie von Versuchen wurde der eingesetzte Präkatalysator $[Rh(cod)_2][BF_4]$ in getrennten Experimenten mit Morpholin und Triphenylphosphan umgesetzt. Es bildete sich stets das Substitutionsprodukt, bei dem ein cod durch zwei der

angebotenen Liganden ausgetauscht ist (Schema 30). Weitere Produkte wurden nicht beobachtet.



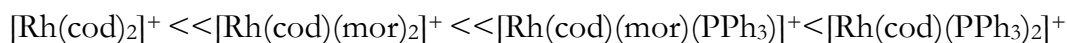
Schema 30: Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$ mit je zwei Äquivalenten Morpholin und Triphenylphosphan. Experimente von C. Hartung[28].

Aus diesen Experimenten lassen sich bereits erste Erkenntnisse ziehen:

1. Der eingesetzte Präkatalysator reagiert vollständig ab und spielt für die Katalyse keine Rolle.
2. Es wird immer nur ein cod verdrängt. Komplexe vom Typ $[\text{Rh}(\text{L})_x]^+$ ($\text{L}=\text{mor}, \text{PPh}_3$) sind energetisch ungünstiger als die gemischten Komplexe $[\text{Rh}(\text{cod})\text{L}_2]^+$.

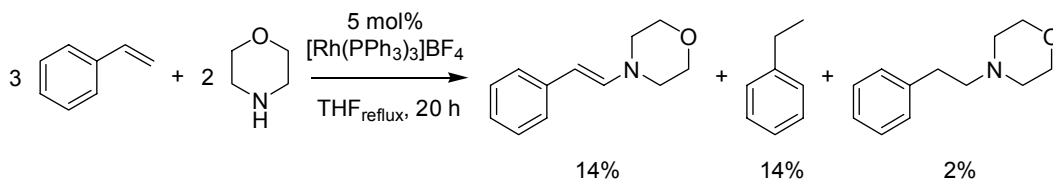
In einer zweiten Versuchsserie galt es nun herauszufinden, wie die beiden entstandenen Komplexe $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$ und $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$ relativ zueinander einzuordnen sind. Setzt man zu einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$ 0.5 Äquivalente PPh_3 zu, so beobachtet man im NMR-Spektrum neben 6% $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$ auch ca. 38% einer bislang unbekannten Spezies, die an Hand der experimentellen und berechneten NMR-Daten (s.u.) zweifelsfrei als $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})(\text{PPh}_3)]^+$ identifiziert werden konnte. Fügt man den Lösungen weiteres Phosphan zu, so werden die Spektren komplexer und die Signale verbreitern sich teilweise bis zur Unkenntlichkeit. Freies cod ist allerdings auch bei großen Ligandkonzentrationen nur in Mengen bis maximal 30% der eingesetzten cod-Menge zu beobachten.

Aus diesen Daten kann man eine Reihung der cod-haltigen Spezies nach ihrer Stabilität ableiten:



Da nur bei großen Ligandüberschüssen überhaupt freies cod beobachtet wird, sollten cod-freie Spezies vom Typ $[\text{Rh}(\text{mor})_x(\text{PPh}_3)_y]^+$ geringfügig instabiler als die cod-haltigen Komplexe sein. Da cod im Verlauf der katalytischen oxidativen Aminierung als Reduktionskomponente bevorzugt hydriert wird[27,260] und dann nicht mehr zur Verfügung steht, sollte der Ligand für die katalytisch aktive Spezies als (Zuschauer)ligand keine Rolle spielen. Als potentielle aktive

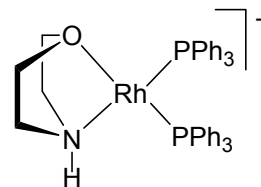
Spezies sind daher gerade die cod-freien Komplexe von Interesse. Um diesen Komplextyp zu untersuchen, synthetisierte Christian Hartung den cod-freien Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3][\text{BF}_4]$. Die Synthese und vor allem die Reinigung des Präkatalysators erwies sich wegen der hohen Empfindlichkeit des Komplexes als sehr aufwendig, was weitere Untersuchungen stark einschränkte. Dennoch gelang es, den Präkatalysator für eine katalytische Aminierung von Styrol mit Morpholin einzusetzen (Schema 31):



Schema 31: Experimentelle Umsetzung von Styrol mit Morpholin unter Zusatz von 5 mol% $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{thf})]\text{BF}_4$ oder $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3][\text{BF}_4]$. Experimente von C. Hartung[28].

Die Tatsache, dass die Katalyse auch mit dem cod-freien System gelingt, beweist obige Behauptung, dass der cod-Ligand für die katalytische Reaktion entbehrlich ist.

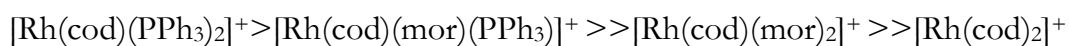
Die Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3][\text{BF}_4]$ mit zwei Äquivalenten Morpholin zeigt NMR-Spektren, die wegen der Breite der Signale auch bei niedrigen Temperaturen kaum auswertbar sind. Es sind allerdings zwei Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum zu erkennen [$\delta=56$ (dd, 48+204Hz), 49 (dd, 48+166Hz)], die Hartung nebenstehendem $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{mor})]^+$ -Komplex zuordnet.



Parallel zu den experimentellen Arbeiten wurden theoretische Berechnungen durchgeführt. Ziel der Berechnungen war es, Informationen über die energetische Lage aller plausiblen Komplexe – also auch der experimentell nicht beobachtbaren – zu erhalten und sie durch Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen weiter zu charakterisieren. An Hand der berechneten chemischen Verschiebungen sollte es dann möglich sein, durch Vergleich von berechneten und experimentellen Spektren die Existenz bislang unbekannter Spezies nachzuweisen oder auszuschließen.

Berechnet wurden sämtliche einkernigen vierfach-koordinierten Rh(I)-Komplexe, die mit dem zweizähligen Liganden cod, sowie den einzähligen Liganden Morpholin und PPh_3 aufgebaut werden können. Zusätzlich wurden die dreifach-koordinierten Komplexe $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$ und $[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ berechnet. Von allen Komplexen wurden je nach Komplexität 1-4 sinnvolle Start-

strukturen optimiert und die energieniedrigste Struktur wurde zur weiteren Behandlung ausgewählt. Zur Geometrieoptimierung wurde die SVP'-Basis um die Polarisationsfunktionen am Wasserstoff verkleinert und zusammen mit dem BP86-Funktional unter Verwendung des Integrationsgrids „m4“ eingesetzt. Die wichtigsten strukturellen Parameter der berechneten Verbindungen sind in Abbildung 30 gezeigt. Tabelle 37 enthält die zugehörigen Ligandenaustauschenergien. Wegen der Größe der Komplexe konnten keine Frequenzberechnungen durchgeführt werden, so dass die tabellierten Daten ausschließlich die elektronischen Beiträge der Ligandenaustauschenergie berücksichtigen. Dennoch reproduzieren die relativen Energien der cod-haltigen Verbindungen die experimentell beobachtete Stabilitätsfolge



exakt. In Übereinstimmung mit dem Experiment liegen auch die cod-freien vierfach-koordinierten Komplexe energetisch über dem niedrigsten cod-haltigen Komplex. Auch die relativen Energien der cod-freien Verbindungen untereinander sind mit den Experimenten von Krukowka in Einklang, die aus einer Reaktionsmischung von $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{aceton})(\text{PPh}_3)_2]^+$ mit 100 Äquivalenten Piperidin *cis*- $[\text{Rh}(\text{pip})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ in 88% Ausbeute isolieren konnte[251].

Auf den ersten Blick nicht mit den berechneten Ligandenaustauschenergien übereinzustimmen scheint der experimentelle Befund, dass bei der Reaktion von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$ mit Morphin neben anderen, nicht identifizierbaren Spezies auch $[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ entsteht. Nach den Daten aus Tabelle 37 würde man erwarten, dass sich ein Gemisch der Isomere des $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ eventuell auch mit $[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_3]^+$ bildet. Bei der Interpretation der Daten ist aber zu berücksichtigen, dass es sich um rein elektronische Energiebeiträge handelt: vergleicht man Ligandenaustauschenergien von Komplexen mit einer unterschiedlichen Anzahl gebundener Liganden, so ist zu berücksichtigen, dass bei der Umwandlungsreaktion freie Teilchen erzeugt bzw. vernichtet werden, was einen deutlichen Entropiebeitrag für die Reaktion erwarten lässt. Wegen dieser thermodynamischen Beiträge sollten Komplexe mit vier Liganden gegenüber solchen mit drei Liganden bei Raumtemperatur um ca. 8-16kcal/mol benachteiligt sein. So beobachtet Bühl beispielsweise eine Differenz zwischen ΔE und ΔG° von 10-12kcal/mol bei der Ligandenaustauschenergie zweier Ethylenliganden durch einen der bidentaten Olefinliganden cod, cot oder nbd[306]. Unter Berücksichtigung der Korrekturbeiträge rücken die dreifach-koordinierten Komplexe aus Tabelle 37 energetisch in die Region

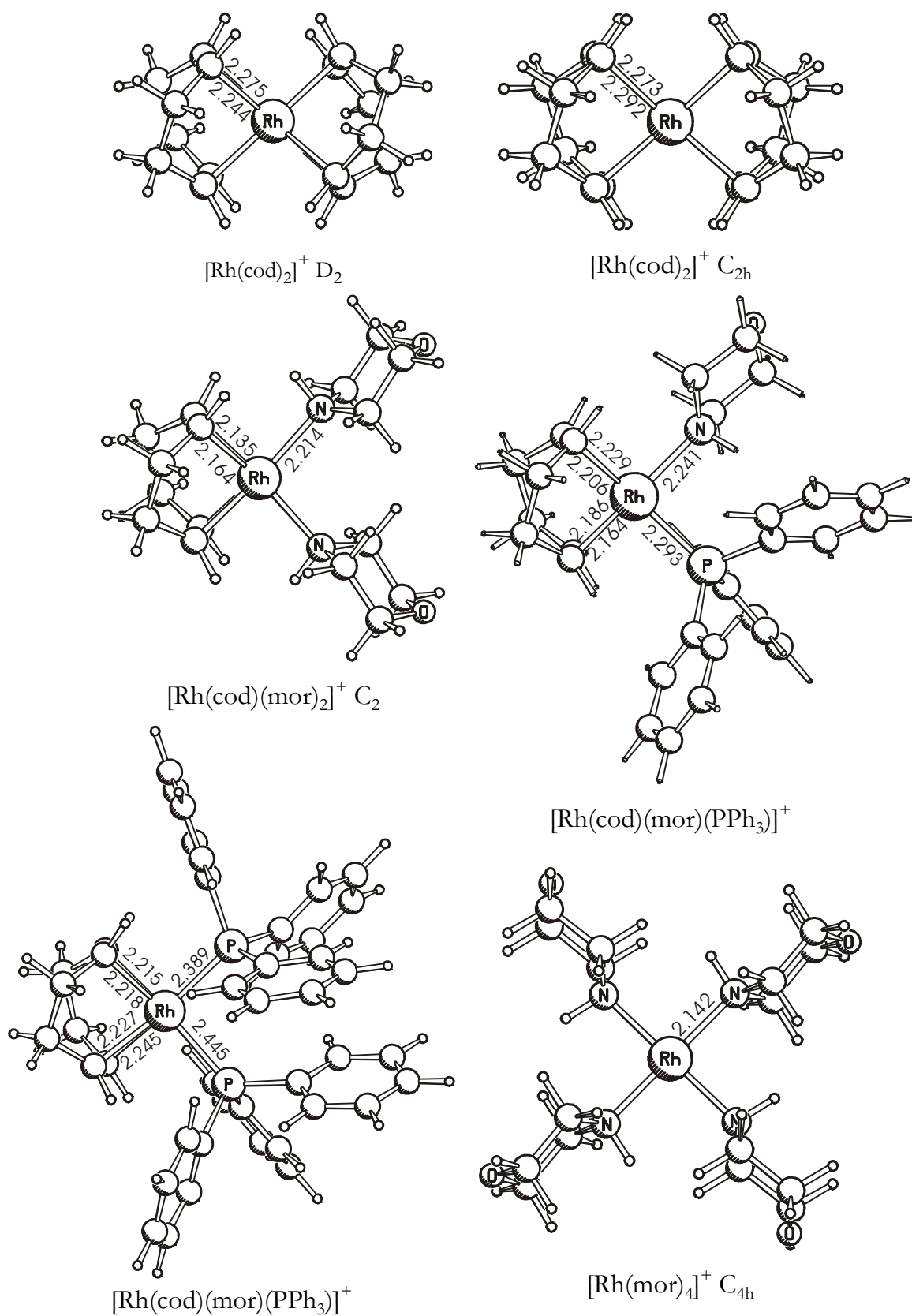


Abbildung 30: Berechnete Geometriedaten[Å] drei- und vierfach-koordinierter, kationischer Rh(I)-Komplexe mit experimentell eingesetzten Liganden.

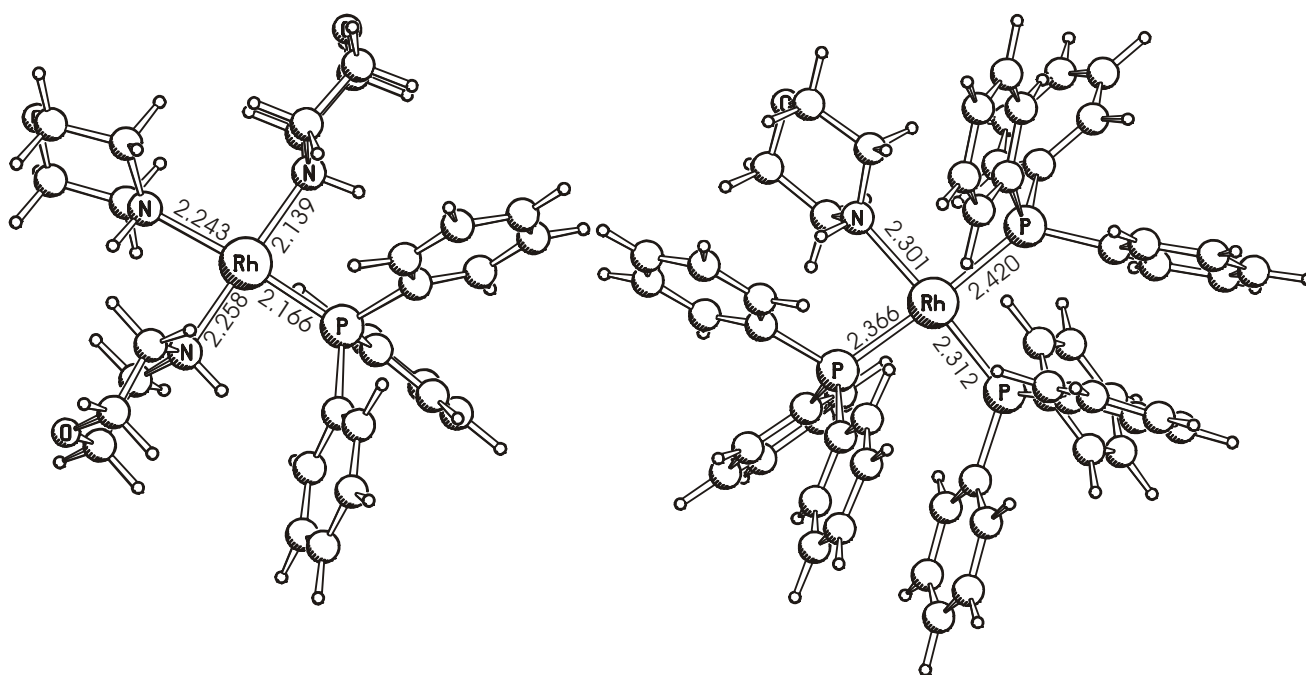
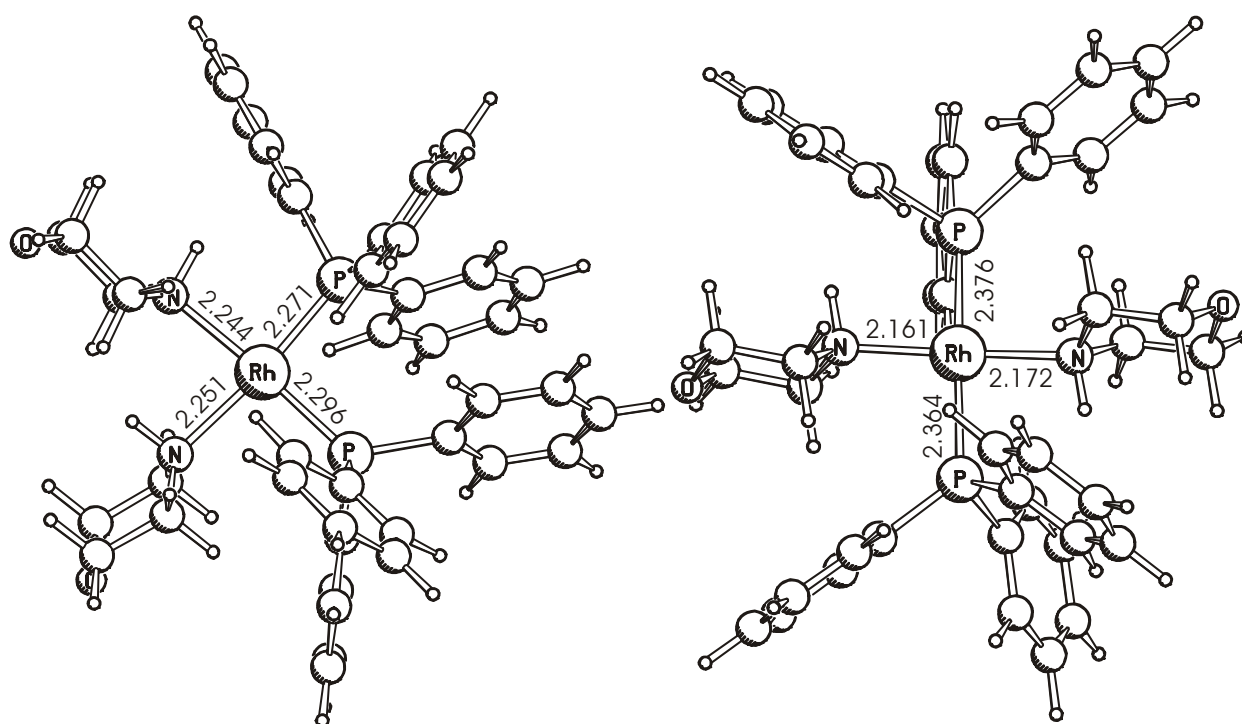
 $[\text{Rh}(\text{mor})_3(\text{PPh}_3)]^+$ $[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_3]^+$ *cis*- $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ *trans*- $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$

Abbildung 30 (cont)

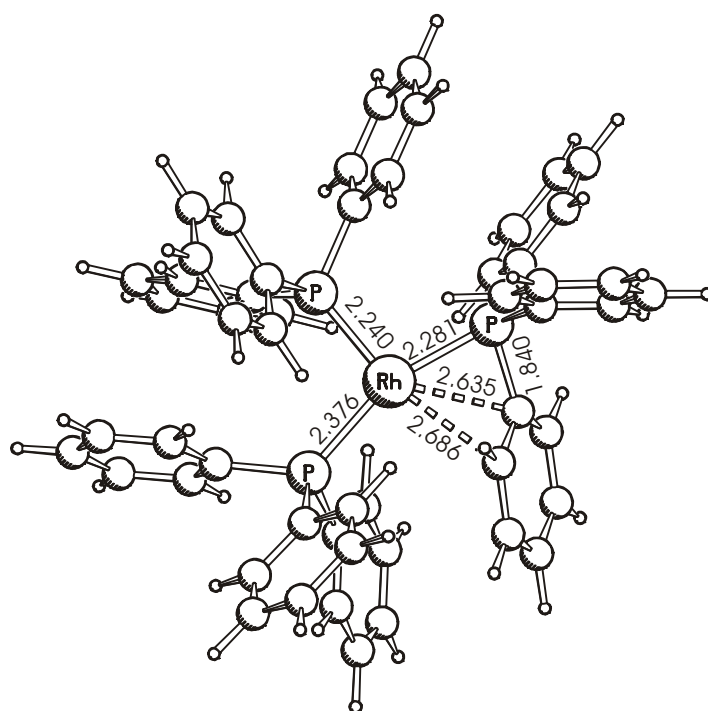
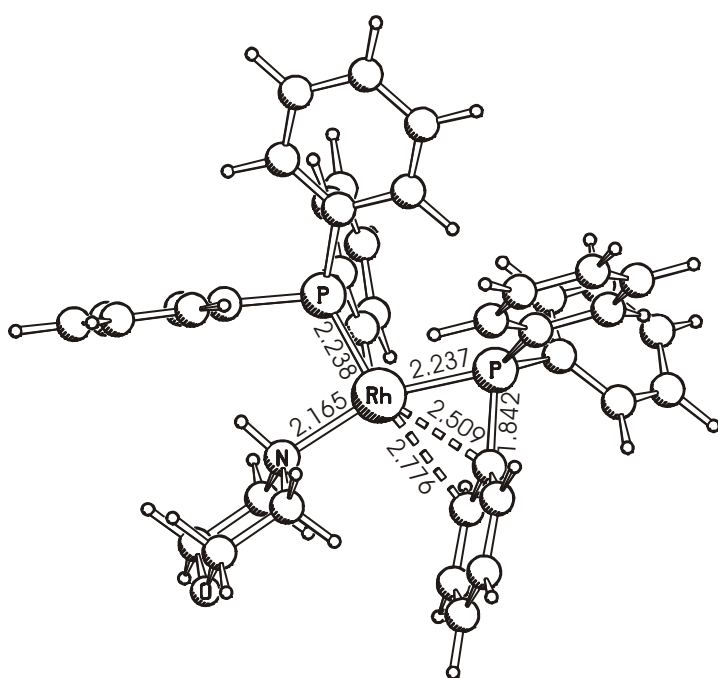
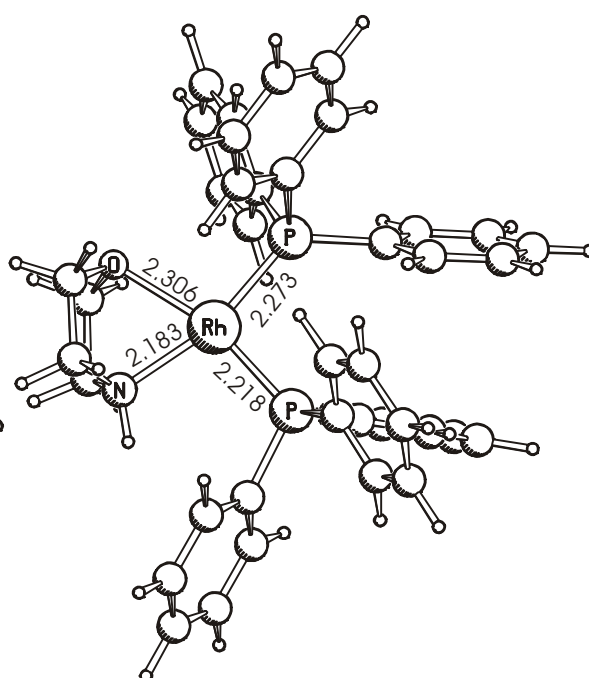
 $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$  $[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ offen $[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ O-geb.

Abbildung 30 (cont)

Tabelle 37: Berechnete Ligandenaustauschenergien von Rh(I)-Verbindungen mit experimentell eingesetzten Ligandsystemen.

Verbindung	ΔE^a	Verbindung	ΔE^a
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{D}_2$	22.5	$[\text{Rh}(\text{mor})_4]^+$	25.3
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{C}_{2h}$	24.4	$[\text{Rh}(\text{mor})_3(\text{PPh}_3)]^+$	8.8
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$	10.1	<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	2.1
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})(\text{PPh}_3)]^+$	0.8	<i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	3.2
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$	0.0	$[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_3]^+$	6.1
		$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4]^+$	20.6
$[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ offen ^b	10.6	$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$	10.3
$[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ O-geb. ^b	12.1		

^a Berechnete Reaktionsenergie ΔE [kcal/mol] der Ligandenaustauschreaktion
 $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+ + \text{cod} + 4\text{mor} + 2\text{PPh}_3 \rightarrow [(\text{cod})_x\text{Rh}(\text{mor})_y(\text{PPh}_3)_z]^+ + (2-x)\text{cod} + (4-y)\text{mor} + (4-z)\text{PPh}_3$

^b offen: Sauerstoff-Atom des Morpholin ungebunden; O-geb. : Sauerstoff-Atom des Morpholin am Rh koordiniert.

der niedrigsten vierfach-koordinierten Komplexe vor und liegen wahrscheinlich sogar etwas günstiger als diese. Die Rechnungen würden daher erwarten lassen, dass man bei der Reaktion von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$ mit Morpholin ein Gleichgewicht aus dreifach-koordinierten Komplexen $[\text{Rh}(\text{mor})_{1-x}(\text{PPh}_3)_{2+x}]^+$ ($x=0,1$) und vierfach-koordinierten Komplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$, vielleicht sogar $[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_3]^+$ findet, das durch die Ligandkonzentration (höhere Ligandkonzentration favorisiert vierfach-koordinierte Komplexe) und die Temperatur (höhere Temperatur favorisiert dreifach-koordinierte Komplexe) beeinflusst wird.

Beim Versuch, fünffach-koordinierte Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_3]^+$, $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ und $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_3]^+$ zu berechnen, wurde bei der Geometrieoptimierung stets die Dissoziation eines Liganden beobachtet (Abschnitt 3.4.3). Dies ist in Einklang mit den Beobachtungen von Schrock und Osborn, die fünffach-koordinierte Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{dien})(\text{PR}_3)_3]^+$ nur für das stärker bindende Norbornadien, nicht aber für cod beobachten[368].

Die berechneten ^{103}Rh - und ^{31}P -chemischen Verschiebungen der Strukturen aus Abbildung 30 sind in Tabelle 38 den vorhandenen experimentellen Daten

gegenübergestellt. Betrachtet man zunächst die ^{103}Rh -Verschiebung, so ist eine exzellente Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Daten festzustellen. Die Abweichung zwischen Theorie und Experiment liegt in den meisten Fällen unter 50ppm, was bei einem überstrichenen Verschiebungsbe

Tabelle 38: Vergleich berechneter und experimenteller ^{103}Rh - und ^{31}P -chemische Verschiebungen [ppm].

Verbindung	^{103}Rh		^{31}P		
	Exp.	Rechnung	Exp.	Rechnung ^a	
				skaliert	unskaliert
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{D}_2$		803	---		---
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{C}_{2\text{h}}$	654	697	---		---
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$	1017	986	---		---
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})(\text{PPh}_3)]^+$	406	421	27.5	27.4	50.4
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$	-72	-52	26.9	27.2	50.0
$[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_3]^+$		348		34.6 ^d	66.7 ^d
				48.2 ^e	97.1 ^e
<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$		660	49.5^b	49.3	99.5
<i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$		1857		35.6	68.9
$[\text{Rh}(\text{mor})_3(\text{PPh}_3)]^+$		2155		55.4	113.2
$[\text{Rh}(\text{mor})_4]^+$		3784	---		---
$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$	-363	-113	31.0	30.8 ^t	58.2 ^f
			49.5	49.7 ^g	100.6 ^g
$[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ offen ^c		532		51.8 ^d	105.1 ^d
				43.4 ^e	86.4 ^e
$[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ O-geb. ^c		557	56	56.9 ^d	116.6 ^d
			49	47.3 ^e	95.1 ^e

^a unskaliert: unskalierte Daten; skaliert: berechnete Daten gemäß einer linearen Regression skaliert. (^{31}P skaliert = $0.446 \cdot \text{unskaliert} + 4.87$). Weitere Details siehe Text.

^b experimenteller Wert des $[\text{Rh}(\text{pip})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ aus [251].

^c offen: Sauerstoff-Atom des Morpholin ungebunden; O-geb. : Sauerstoff-Atom des Morpholins am Rh koordiniert.

^d *cis*-N; ^e *trans*-N; ^f *cis*-Lücke; ^g *trans*-Lücke

reich von rund 4000ppm einem Fehler von weniger als 1.25% entspricht. Lediglich beim $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)]^+$ ist die Abweichung von berechnetem (-113ppm) und gemessenem Wert (-363ppm) deutlich größer. Diese relativ große Diskrepanz kann sowohl experimentelle als auch theoretische Ursachen haben. Experimentell sollte bedingt durch die ‚freie Koordinationsstelle‘ am Rh das Lösungsmittel einen relativ ungehinderten Zugang zum Rh-Zentrum haben, was die Bedeutung von Lösungsmiteleinflüssen gegenüber den berechneten Gasphasenwerten erhöhen sollte. Auf der theoretischen Seite ist zu berücksichtigen, dass, wie in Abbildung 30 gezeigt, ein Triphenylphosphan über einen Phenylring eine zweite schwache Koordination zum Rhodiumzentrum ausbildet, die in den Berechnungen, wie in Kapitel 1.3 erläutert, verglichen mit experimentellen Kristallstrukturanalysen nur schlecht wiedergegeben wird. Dies kann mit der kleinen und unflexiblen Basis der Phenylkerne bei der Geometrieoptimierung erklärt werden. Da Geometrieparameter einen sehr großen Einfluss auf die chemische Verschiebung haben, kann die relativ große Abweichung der ^{103}Rh -chemischen Verschiebung auch auf die schlechte Beschreibung dieser Koordination zurückzuführen sein. Bemerkenswert ist auch die recht große Differenz zwischen den ^{103}Rh -Verschiebungen der beiden berechneten Konformere des $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$ von über 100ppm. Sie unterscheiden sich lediglich in ihrer Symmetrie (D_2 vs. C_{2h}) und damit in der Art, wie die beiden cod-Liganden relativ zueinander angeordnet sind: im ersteren Fall werden die beiden cod-Liganden durch eine Spiegelebene, im zweiten Fall durch ein Inversionszentrum ineinander überführt (Abbildung 31). Mit der

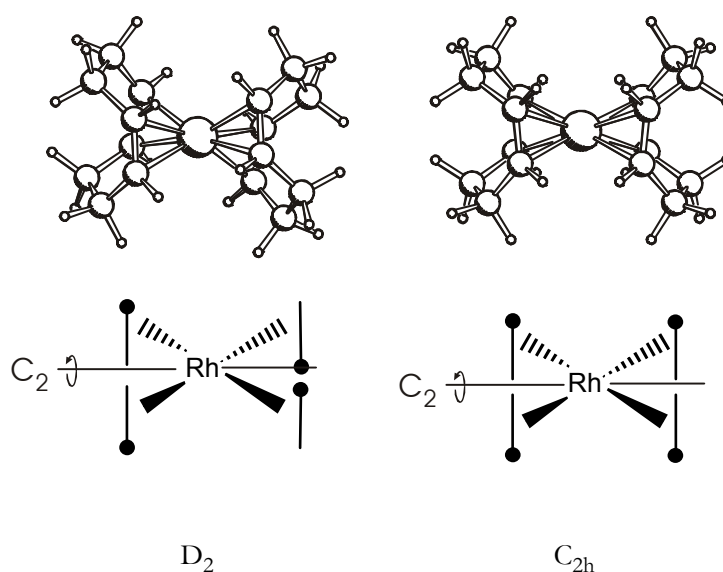


Abbildung 31: Geometrie der beiden Isomere des $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$.

Symmetrieänderung einher geht eine leichte Veränderung der Rh-C Bindungslängen (2.244/2.275Å vs. 2.292/2.273Å) sowie eine leichte Verdrillung der beiden Ebenen die durch das Rh und die Mittelpunkte der Olefine je eines cod-Fragments aufgespannt werden. Die berechnete ^{103}Rh -chemische Verschiebung des C_{2h} -symmetrischen Isomers stimmt mit 697ppm sehr gut mit dem experimentellen Wert von 654ppm überein, während die Verschiebung des D_2 -symmetrischen Isomers mit 803ppm signifikant abweicht. Dies unterstreicht die Empfindlichkeit der ^{103}Rh -Spektroskopie gegenüber der Komplexgeometrie und damit ihren Wert für die Strukturaufklärung. Unglücklicherweise wird bei diesem Beispiel experimentell in Lösung wie im Kristall die C_{2h} symmetrische Struktur vorherrschen, obwohl das Isomer um 1.9kcal/mol energiereicher berechnet wird als die D_2 -symmetrische Struktur. Als mögliche Ursache kommen Ungenauigkeiten des verwendeten Energiefunktional in Betracht, da das B3LYP-Funktional den Energieunterschied zwischen der D_2 und der C_{2h} Struktur nur noch mit 0.3kcal/mol zu Gunsten der D_2 Struktur berechnet. Da die berechnete Energiedifferenz auf BP86/TZVP-Niveau deutlich innerhalb der statistischen Fehlergrenze des Dichtefunktional von rund 3kcal/mol liegt, sollte dieses Ergebnis nicht überinterpretiert werden.

Trotz beachtlicher Fortschritte in den letzten Jahren ist die Messung ^{103}Rh -chemischer Verschiebungen gegenüber den ‚klassischen‘ Kernen wie ^1H , ^{13}C oder ^{31}P nach wie vor technisch und zeitlich aufwendig. Am günstigsten wird das ^{103}Rh -Spektrum durch inverse 2D-Techniken aus der Kopplung zu benachbarten ^1H oder ^{31}P -Kernen gewonnen, was eine Abhängigkeit der Spektren von der Existenz benachbarter ^1H oder ^{31}P -Kerne sowie der Qualität der Spektren dieser Kerne nach sich zieht. Es wäre daher wünschenswert, neben den ^{103}Rh - auch ^{31}P -chemische Verschiebungen mit guter Genauigkeit aus theoretischen Berechnungen vorhersagen zu können. Der Vergleich der berechneten, unskalierten ^{31}P -Daten mit den bekannten experimentellen Verschiebungen zeigt leider keine gute Übereinstimmung. Trägt man, wie in Abbildung 32 gezeigt, die berechneten ^{31}P -Daten in den Rh(I)-Komplexen gegen die fünf bekannten experimentellen Daten auf, so findet man einen linearen Zusammenhang mit einem nahezu perfekten Korrelationskoeffizienten von $R^2=0.9996$; es liegt bei den Berechnungen offenbar ein systematischer Fehler vor, der durch eine einfache lineare Regressionsrechnung ausgeglichen werden kann. Die an Hand dieser Regression skalierten berechneten Werte sind ebenfalls in Tabelle 38 gezeigt. Während die Achsenverschiebung der Regressionsgleichung mit rund 5ppm im Bereich der Rechengenauigkeit der

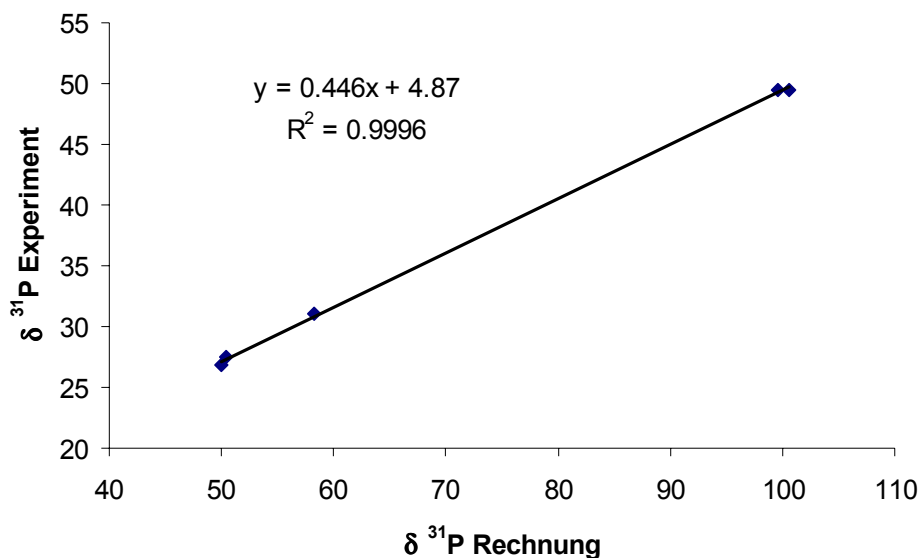


Abbildung 32: Lineare Regression [ppm] gemessener vs. berechneter ^{31}P -chemischer Verschiebungen. $\delta(85\%\text{H}_3\text{PO}_4)=0\text{ppm}$.

verwendeten Eichverbindung (freies PPh_3 in der Gasphase) liegt [377,378,380], weicht die Steigung der Gerade mit rund 0.45 sehr stark von der erwarteten Steigung von 1 ab. Der Grund hierfür ist unklar. Eine Auswertung der ^{31}P -Verschiebungen von Phosphankomplexen des Typs $[(\text{CO})_5\text{TM}(\text{PR}_3)]$, $\text{TM}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ aus anderen Arbeiten [377,378,380] liefert bei deutlich schlechteren Korrelationskoeffizienten Steigungen, die nur wenige Prozent von der erwarteten Steigung von 1 abweichen. Erste Vermutungen, die beobachtete Differenz könnte mit der Vernachlässigung wichtiger relativistischer Effekte [305] am benachbarten Rhodium zusammenhängen, haben sich nicht bestätigt: NMR-Berechnungen an den Modellkomplexen $[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)]^+$, $[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{PH}_3)_2]^+$ und *cis*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$ zeigen, dass die Verwendung relativistischer ECPs statt der eingesetzten (nichtrelativistischen) Allelektronenbasis am Rh die ^{31}P -chemischen Verschiebungen systematisch um 3-4ppm absenkt, auf die Steigung der Regressionsgeraden aber kaum Einfluss hat. Wegen der Unklarheit über die Herkunft der geringen Steigung der Regressionsgeraden sollte die Übertragung der Regressionsparameter auf andere Molekülklassen nur nach sorgfältigem Abgleich mit weiteren experimentellen Daten erfolgen. Für den hier ausschließlich betrachteten Strukturtypus trigonal bzw. quadratisch-planarer Komplexe des Rh(I) mit PPh_3 scheint die Regression, wie der exzellente Korrelationsfaktor belegt, eine ausreichende

Tabelle 39: Berechnete und gemessene ^{13}C -chemische Verschiebungen der Kohlenstoffatome des cods und Morpholins [ppm].

Verbindung	$\text{N-}^{13}\text{CH}_2$		$^{13}\text{CH}_2\text{-O}$		^{13}CH (cod)		$^{13}\text{CH}_2$ (cod)	
	Exp.	Rechnung ^a skaliert unskaliert	Exp.	Rechnung ^a skaliert unskaliert	Exp.	Rechnung ^a skaliert unskaliert	Exp.	Rechnung ^a skaliert unskaliert
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{D}_2$	---	---	---	---	---	---	---	---
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{C}_{2\text{h}}$	---	---	---	---	---	---	---	---
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$	48.9	47.7 56.6	66.9	63.5 74.6	107.9	107.9 125.2	30.0	30.2 36.8
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})(\text{PPh}_3)]^+$	^c 46.5	55.3	^c 62.8	73.8	104.1^c	107.2	30.6^c	31.0 37.7
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$	---	---	---	---	99.2	97.0 112.9	30.6	31.0 37.6
$[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_3]^+$		44.4 52.9		62.5 73.6				
<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$		46.4 55.2		62.7 73.7				
<i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$		47.2 56.0		62.2 73.2				
$[\text{Rh}(\text{mor})_3(\text{PPh}_3)]^+$		48.0 ^d 57.0 ^d		62.5 73.5				
		49.0 ^e 58.2 ^e		64.1 75.3				
$[\text{Rh}(\text{mor})_4]^+$		49.6 58.8		63.4 74.5				
$[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ offen ^b		44.6 53.1		62.4 73.4				
$[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ O-geb. ^b	^c	42.7 51.0	^c	64.2 75.4				

^a unskaliert: unskalierte Daten; skaliert: berechnete Daten gemäß einer linearen Regression skaliert. (^{13}C : skaliert=0.878*unskaliert -2.05). Weitere Details siehe Text.^b offen: Sauerstoff-Atom des Morpholin ungebunden; O-geb. : Sauerstoff-Atom des Morpholins am Rh koordiniert.^c Zuordnung unsicher; ^d *cis*-P; ^e *trans*-P

Genauigkeit zu besitzen, um Strukturaussagen an Hand von gemessenen und skalierten ^{31}P -Verschiebungen zu untermauern. So zeigt beispielsweise ein Vergleich der skalierten, berechneten ^{31}P -chemischen Verschiebungen mit den experimentell beobachteten nicht identifizierten Signalen bei 56ppm und 49ppm, dass die gemessenen Signale in der Tat dem $[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ zugeordnet werden können, wobei die Übereinstimmung von Experiment und O-gebundenem Isomer signifikant besser ist, die mit dem Isomer, bei dem der Sauerstoff des Morpholins nicht koordiniert. Die Berechnungen bestätigen damit den Strukturvorschlag von Hartung, der eine zweizählige Koordination des Morpholins an das $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$ -Fragment annimmt.

Die berechneten ^{13}C -chemischen Verschiebungen des cod- und des Morpholinliganden sind in Tabelle 39 zusammengestellt. Wie die ^{31}P -chemischen Verschiebungen lassen sich auch diese Daten durch eine lineare Regression besser mit dem Experiment in Übereinstimmung bringen. Abbildung 33 zeigt die Regressionsgerade aus den berechneten Verschiebungen mit allen sicher zugeordneten experimentellen Daten. Die Korrelation ist gegenüber den ^{31}P -Verschiebungen etwas schlechter, was angesichts der Tatsache, dass eine Regression über Daten von Kohlenstoffatomen aus verschiedenen chemischen Umgebungen (sp^2 koordiniert an Rh, sp^3 im cod und mor) durchgeführt wurde, auch nicht verwundert. Auch wurde bei der Geometrieoptimierung kein besonderer Wert auf die Kohlenstoffatome gelegt (die benachbarten Wasserstoffe besaßen keinerlei Polarisationsfunktionen), so dass mit gewissen systematischen Fehlern gerechnet werden muss. Von den direkt an das Rh koordinierten Kohlenstoffatomen abgesehen unterscheiden sich die experimentellen ^{13}C -Verschiebungen verschiedener Komplexe kaum, so dass eine sichere theoretische Vorhersage schwierig und ihr Wert für eine Identifikation unbekannter Spezies daher gering ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit der ^{103}Rh -chemischen Verschiebung eine sehr empfindliche Sonde gefunden wurde, an Hand derer es möglich ist, durch Vergleich von experimentellen und berechneten Spektren, bislang unbekannte Spezies in Lösung zu identifizieren. Skalierte, berechnete ^{31}P -chemische Verschiebungen erreichen ebenfalls eine Genauigkeit, die eine Identifikation neuer Spezies unterstützen, allerdings sollte eine Übertragung der verwendeten Regressionsparameter auf andere als die hier untersuchte Verbindungsklasse nur nach sorgfältiger Validierung erfolgen. Das Hauptproblem des Verfahrens auf der theoretischen Seite liegt in der vollständigen Abdeckung des Konformerenraums bei sterisch gehinderten Komplexen.

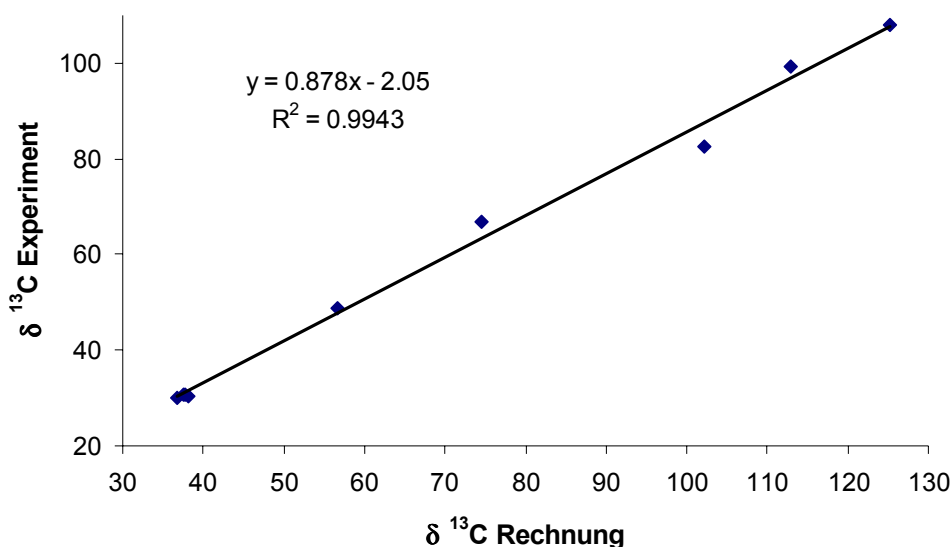


Abbildung 33: Lineare Regression [ppm] gemessener vs. berechneter ^{13}C -chemischer Verschiebungen. $\delta(\text{TMS})=0\text{ppm}$.

Experimentell bereiten vor allem die raschen Austauschprozesse Probleme, die selbst bei niedrigen Temperaturen die ^{31}P -Signale derart verbreitern, dass eine zuverlässige ^{103}Rh -Messung stark erschwert ist.

3.6. Modellierung experimentell untersuchter Komplexe

3.6.1. Motivation

Im Kapitel 3.4 wurden umfangreiche Studien von Rh(I)-Modellverbindungen mit den Modellliganden NH_3 , PH_3 und Ethylen präsentiert. Die Verwendung solcher ‚kleinen Modelle‘ ist ein gängiges Verfahren in der theoretischen Chemie [129,228,288,289,403-405], um Untersuchungen zu Fragestellungen zu ermöglichen, deren direkte theoretische Behandlung wegen der schieren Größe der Systeme mit den aktuellen Computerkapazitäten nicht möglich ist.

In Kapitel 3.5 wurden zu einigen der in Kapitel 3.4 diskutierten Modellverbindungen die entsprechenden experimentell beobachtbaren Komplexe berechnet. Es bietet sich daher die Möglichkeit, die Modelle und die modellierten Komplexen zu vergleichen und so Aussagen über die Modellgenauigkeit zu erhalten.

3.6.2. Verwendung von Modellsystemen

In Tabelle 40 sind die relativen Energien der berechneten vierfach-koordinierten kationischen Rh(I)-Komplexe auf dem Modellniveau aus PH_3 , NH_3 und Ethylen (obere Zeilen) den relativen Energien der experimentell eingesetzten Ligandsysteme (untere, fett gedruckte Zeilen) gegenübergestellt. Der Vergleich beider Serien fällt ernüchternd aus. Zwar werden einige relative Energien auf dem Modellniveau qualitativ richtig wiedergegeben, die wichtigsten Trends werden jedoch falsch berechnet: die cod-freien Phosphankomplexe werden viel zu stabil berechnet, während die cod-haltigen Komplexe viel zu ungünstig beschrieben werden. Bei den (experimentell beobachteten) cod-haltigen Komplexen wird obendrein die relative Stabilität innerhalb der Serie vom Modellsystem exakt umgekehrt zur experimentellen Beobachtung berechnet. Auch bei einer kritischen Würdigung der Daten aus dem Modellsystem allein wird es selbst einem geübten Chemiker nicht gelingen, die korrekte energetische Reihenfolge des experimentellen Systems zu rekonstruieren. Die Fehler, die durch die Verwendung von Modellliganden in die Rechnung eingeführt werden, sind offenbar so groß, dass sie die gesuchten Tendenzen vollständig überlagern. Für die Vorhersage von Komplexgleichgewichten mit experimentell eingesetzten Ligandsystemen ist das vorgestellte Modellniveau aus kleinen Liganden damit unbrauchbar. Da der Ablauf einer Katalyse, ebenso wie die Ligandenaustauschreaktionen, oft von Energiedifferenzen von wenigen kcal/mol abhängen, stellt sich somit auch für die kataly-

Tabelle 40: Vergleich der Ligandenaustauschenergie der Modellsysteme und der modellierten experimentellen Rh(I)-Komplexe in kcal/mol ohne ZPE bezogen auf $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$.

$[\text{Rh}(\text{eth})_4]^+$ 36.3	$[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{PH}_3)_2]^+$ 17.0	$[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)]^+$ 14.2	$[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)_2]^+$ 9.9
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$ 26.0	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$ -3.5	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})(\text{PPh}_3)]^+$ -2.7	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$ 6.6
$[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$ 0.0	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_3]^+$ 1.6	<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$ 2.1	<i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$ 8.5
$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4]^+$ 17.1	$[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_3]^+$ 2.6	<i>cis</i>-$[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ -1.4	<i>trans</i>-$[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ -0.3
$[\text{Rh}(\text{PH}_3)_3]^+$ 40.7	<i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_2]^+$ 38.1	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{PH}_3)]^+$ 8.4	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^+$ 14.8
$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$ 6.8	<i>cis</i>-$[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ 7.1	$[\text{Rh}(\text{mor})_3(\text{PPh}_3)]^+$ 5.3	$[\text{Rh}(\text{mor})_4]^+$ 21.8

tischen Studien mit Modellsystemen aus der Literatur die Frage nach dem Verhältnis von inhaltlicher Aussage zu Modellfehlern, zumal diese Studien praktisch durchweg nicht gegen experimentell eingesetzte Ligandsysteme validiert sind. Ohne Frage sind die Ergebnisse einer in sich schlüssigen theoretischen Studie mit den ‚kleinen Modellen‘ von unschätzbarem Wert für das Verständnis eines Reaktionsmechanismus. Oft sind sie sogar hilfreicher als eine Studie mit den real eingesetzten Ligandsystemen wäre, da Modellsysteme eine bessere Zuordnung von Ursache und Wirkung der beobachteten Effekte ermöglichen und damit ein viel detaillierteres Verständnis der Reaktion möglich ist. Man sollte sich aber davor hüten, die Ergebnisse einer Modellstudie mit der experimentellen Realität zu verwechseln. Solange die Äquivalenz von Modellsystem und experimentell eingesetztem System nicht nachgewiesen ist, sind die Ergebnisse der Modellstudien selbst nichts weiter als Modelle, also Hypothesen, die dazu beitragen, sich eine Vorstellung vom Reaktionsmechanismus zu machen und daraus neue Hypothesen zu entwickeln. Die Qualität von Modellstudien liegt in der Modellbildung und nicht in der Imitation eines Experiments! Ist man an Ergebnissen interessiert, die sich 1:1 auf das Experiment übertragen lassen, so wird man offensichtlich nicht umhinkommen, auch die experimentellen Ligandsysteme zu verwenden; ist dies nicht möglich, macht eine theoretische Untersuchung unter den Bedingungen keinen Sinn. Die Studien zur Methodenkalibrierung aus Kapitel 1 lehren aber auch, dass es ebenfalls keinen Sinn macht, am theoretischen Niveau oder am Basissatz zu sparen, nur um die experimentellen Liganden verwenden zu können, da die Interpretation theoretischer Artefakte mit experimentellen Liganden definitiv weniger hilfreich ist als eine theoretisch fundierte Studie an kleineren Modellsystemen.

Wenn die experimentell beobachtbare Ligandenaustauschenergie mit dem kleinen Modellsystem aus PH_3 , NH_3 und Ethylen nicht untersucht werden kann, stellt sich die Frage, ob es möglich ist, ein alternatives Modellsystem zu finden, welches die experimentellen Gegebenheiten hinreichend genau reproduziert. Dazu wurden als Testszenario die cod-haltigen Komplexe sowie zusätzlich als Repräsentant der cod-freien Komplexe das *cis*- $[\text{Rh}(\text{PR})_3(\text{NR}_3)]^+$ ausgewählt. Das Testszenario wurde auf allen Modellniveaus berechnet, die sich aus den Liganden PR_3 mit $\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ und NHR'_2 mit $\text{R}'=\text{H}, \text{Me}$ sowie Morpholin aufbauen lassen. Optimierungsstrategie und Basissätze wurden analog zu den Rechnungen an den experimentellen Liganden aus Kapitel 3.5 gewählt. Die berechneten relativen Energien sind in Tabelle 41 zusammengestellt. Ohne auf

Tabelle 41: Vergleich der relativen Energien [kcal/mol, ohne ZPE] cod-haltiger Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{XY}]^+$ und *cis*- $[\text{Rh}(\text{NHR}_2)_2(\text{PR}'_3)_2]^+$ auf verschiedenen Modellniveaus.

$[\text{Rh}(\text{eth})_4]^+$	$[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{PH}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)]^+$	$[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$
19.7	0.0	-2.3	-6.7	-14.4
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PH}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PH}_3)_2]^+$
12.6	0.0	-1.0	-3.5	-4.4
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PH}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NHMe}_2)(\text{PH}_3)]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NHMe}_2)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{NHMe}_2)_2(\text{PH}_3)_2]^+$
12.6	0.0	-1.6	-2.4	-4.1
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PH}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})(\text{PH}_3)]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PH}_3)_2]^+$
12.6	0.0	-0.3	0.1	-1.5
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PMe}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)(\text{PMe}_3)]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PMe}_3)_2]^+$
32.5	0.0	7.4	16.4	-2.4
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PMe}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NHMe}_2)(\text{PMe}_3)]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NHMe}_2)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{NHMe}_2)_2(\text{PMe}_3)_2]^+$
32.5	0.0	9.9	17.5	3.3
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PMe}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})(\text{PMe}_3)]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PMe}_3)_2]^+$
32.5	0.0	11.4	20.0	6.3
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]^+$
22.5	0.0	-4.1	6.5	-10.6
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NHMe}_2)(\text{PPh}_3)]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NHMe}_2)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{NHMe}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]^+$
22.5	0.0	-0.6	7.5	-2.4
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})(\text{PPh}_3)]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{mor})_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{mor})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$
22.5	0.0	0.8	10.1	2.1

die zahlreichen Details im Hinblick auf Modellqualität und relative Ligandstärken einzugehen, kann zusammenfassend festgestellt werden, dass kein einziges Modellsystem in der Lage ist, die experimentelle ‚Realität‘ exakt zu reproduzieren. Selbst wenn man eine Toleranz von $\pm 5\text{kcal/mol}$ gestattet, d.h. wenn man alle Komplexe, deren Energieunterschied unter 5kcal/mol liegt, als

energiegleich annimmt, so findet sich lediglich ein Modell, nämlich das größte mit dem Realliganden PPh_3 und dem Modellamin NHMe_2 , das unter diesen Bedingungen die experimentellen Gegebenheiten korrekt reproduziert. Man kann die Toleranz sogar bis auf $\pm 10 \text{ kcal/mol}$ erhöhen, ohne dass sich der Kreis der ‚korrekten‘ Modelle vergrößert! Erst bei einer Toleranz jenseits von $\pm 10 \text{ kcal/mol}$, die wohl für keine Katalyse akzeptabel ist, finden sich weitere ‚korrekte‘ Modelle. Dies ist allerdings kaum mehr eine Kunst, da bei dieser Toleranz alle Komplexe mit Ausnahme des $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$ als energiegleich angesehen werden und das Modell sie energetisch folglich nur noch gemeinsam in einem Toleranzbereich einordnen muss. Trotz dieser vermeintlich leichten Aufgabe scheitern selbst bei einem Toleranzbereich von $\pm 15 \text{ kcal/mol}$ immer noch 30% der Modellsysteme – nämlich genau die Systeme, die PMe_3 als Modell für PPh_3 verwenden. Zusammenfassend muss daher festgestellt werden: wenn man die experimentellen relativen Energien korrekt reproduzieren möchte, so muss man auch die experimentellen Liganden in den Berechnungen verwenden.

3.6.3. Verwendung von Inkrementensystemen

Die Erkenntnis, dass die experimentell beobachtbaren Ligandenaustauschenergien nur mit den experimentellen Liganden erhalten werden können, schmerzt sehr, da Berechnungen mit diesen Liganden wegen ihrer Größe sehr aufwendig sind. So benötigten beispielsweise die in Kapitel 3.5 diskutierten Rechnungen über 6 Monate auf einer Rechenanlage mit 10 Prozessoren. Wenn es aber nicht möglich ist, die Ligandenaustauschenergien der experimentellen Liganden durch Modellsysteme anzunähern, stellt sich die Frage, ob es andere Möglichkeiten gibt, die aufwendigen Rechnungen zu vermeiden. Hierzu bietet sich eine Erweiterung des Inkrementensystems zur Berechnung von Ligandenaustauschenergien aus Abschnitt 3.4.5 an, das für die Modellliganden sehr gute Ergebnisse erzielen konnte.

Erweiterung des Inkrementensystems

Das Inkrementensystem besitzt derzeit zwei Gruppen von Inkrementen: die Gruppe der Dissoziations-/Substitutionsinkremente, die die ‚intrinsische‘ Bindungsenergie eines Liganden beschreiben, und die Gruppe der *cis/trans*-Inkremente, die für die energetischen Beiträge aus der Anordnung der Liganden im Komplex zuständig sind. Unter der Annahme, dass die Unterschiede der (elektronischen) *cis/trans*-Wechselwirkungen von Phosphanen, Aminen und Olefinen mit unterschiedlichen Substituenten klein sind, muss für jeden neuen Amin-, Phosphan- oder Olefin-Liganden nur jeweils ein Substitutions-

inkrement optimiert werden. Dies ließe sich im einfachsten Fall durch Berechnung eines einzigen Komplexes mit dem entsprechenden Liganden bewerkstelligen. Da die *cis/trans*-Inkrementen aus Abschnitt 3.4.5 nur die elektronischen Wechselwirkungen berücksichtigen (eine mögliche sterische Abstoßung der kleinen Modellliganden aus Abschnitt 3.4.5 sollte vernachlässigbar sein), sollte der Referenzkomplex zur Bestimmung der Substitutionsinkremente ebenfalls nur vernachlässigbare sterische Wechselwirkungen aufweisen. Auch sollten die in dem Komplex vorhandenen *cis/trans*-Wechselwirkungen möglichst ‚standardisiert‘ sein. Im Hinblick auf die Tatsache, dass $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$ den Referenzkomplex für die Energieskala bildet, wurde zur Optimierung der $\text{S}_{\text{P} \rightarrow \text{X}}$ -Inkrementen der Komplex $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_3\text{X}]^+$ ausgewählt. Die Ligandenaustauschenergie der Referenzkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_3\text{X}]^+$ mit $\text{X}=\text{PMe}_3, \text{PPh}_3, \text{NHMe}_2, \text{mor}$ sind in Tabelle 42 angegeben. Die neuen Substitutionsinkremente $\text{S}_{\text{P} \rightarrow \text{X}}$ wurden so berechnet, dass diese Ligandenaustauschenergien exakt wiedergegeben werden. Sie sind zusammen mit den bereits vorhandenen Substitutionsinkrementen in Tabelle 43 dargestellt. Man erkennt, dass sich die Substitutionsinkremente der Amine NH_3 , NHMe_2 und Morpholin kaum unterscheiden: alle Inkremente liegen im Bereich von 6.5-8kcal/mol, wobei die Inkremente des Ammoniaks und des Dimethylamins praktisch gleich sind, während das Morpholin intrinsisch um gut 1kcal/mol schwächer gebunden ist. Insgesamt kann man aber feststellen, dass NH_3 auf der Basis des Substitutionsinkrements elektronisch ein relativ gutes Modell auch für sekundäre Amine ist. Das Versagen der Modellsysteme aus Tabelle 41 ist damit im wesentlichen auf das Phosphanmodell zurückzuführen. In der Tat sind die Inkremente des PMe_3 und des PPh_3 mit -12.23 bzw. -13.18kcal/mol mit die negativsten Inkremente des gesamten Inkrementsystems. Da das Substitutionsinkrement des PH_3 per definitionem 0.0kcal/mol beträgt, sind PMe_3 und PPh_3 intrinsisch um 12.2 bzw. 13.2kcal/mol fester gebunden als

Tabelle 42: Ligandenaustauschenergien der Referenzkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_3\text{X}]^+$, $\text{X}=\text{PMe}_3, \text{PPh}_3, \text{NHMe}_2, \text{mor}$, in kcal/mol ohne ZPE.

Verbindung	L ^a
$[\text{Rh}(\text{PH}_3)_3(\text{PMe}_3)]^+$	-11.9
$[\text{Rh}(\text{PH}_3)_3(\text{PPh}_3)]^+$	-12.9
$[\text{Rh}(\text{PH}_3)_3(\text{NHMe}_2)]^+$	1.5
$[\text{Rh}(\text{PH}_3)_3(\text{mor})]^+$	2.8

^a elektronische Ligandenaustauschenergie bezogen auf $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$.

PH_3 , oder anders formuliert: PH_3 ist elektronisch ein miserables Modell für PPh_3 . PMe_3 hingegen sollte nach den Substitutionsinkrementen ein gutes Modell für PPh_3 sein. Dass die PMe_3 -Modelle dennoch die schlechtesten Modelle aus Tabelle 41 sind, liegt an der stark unterschiedlichen sterischen Wechselwirkung der beiden Phosphane. Auf diese Wechselwirkungen wird im folgenden erneut eingegangen.

cod hat bei der Erweiterung des Inkrementensystems eine Sonderrolle, da es sich um einen zweizähnigen Liganden handelt. Um die einfache Handhabbarkeit des Inkrementensystems zu erhalten, wurde ein Substitutionsinkrement $\text{S}_{\text{P} \rightarrow \text{cod}}$ für den üblichen zweizähnigen Bindungsmodus definiert, das pro cod genau einmal in die Inkrementberechnung eingeht. Dabei wurde die *cis*-ständige Anordnung der beiden Olefine im cod-Komplex noch nicht berücksichtigt, d.h. auch cod-Komplexe werden mit vier *cis*-Inkrementen berechnet, von denen eines stets das $\text{cis}_{\text{E-E}}$ -Inkrement innerhalb des cod ist. Als Referenzkomplex zur Bestimmung des Substitutionsinkrements wurde der Komplex $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$ verwendet. Tabelle 44 stellt die quantenchemisch und mit dem Inkrementensystem berechneten Ligandenaustauschenergien der cod-Modellkomplexe mit PH_3 - und NH_3 -Liganden den Modellkomplexen, die zwei *cis*-ständige Ethylenliganden als cod-Modell verwenden, gegenüber. Wie bereits aus den Substitutionsinkrementen aus Tabelle 43 erkennbar, sind die Ligandenaustauschenergien der cod-Komplexe deutlich niedriger als die Austauschenergien der Komplexe mit *cis*-Diethylen; die relativen Energien der Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{cod})\text{XY}]^+$ hingegen sind beim cod und beim bis-Ethylenmodell qualitativ gleich und quantitativ ähnlich. Diese Ähnlichkeit ist Voraussetzung für das Funktionieren des Inkrementensystems, da die *cis/trans*-Inkmente am *cis*-Diethylen optimiert wurden. Dass der ‚Fehler‘ des Inkrementensystems beim $[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{PH}_3)_2]^+$ mit 0.9kcal/mol deutlich größer als die im Abschnitt 3.4.5 angegebenen Fehler ist, liegt daran, dass bei der Geometrieoptimierung der Komplexe aus Abschnitt 3.4.5 ein etwas anderer Basissatz und ein anderes Grid verwendet wurden. Doch selbst wenn man diese technischen Schwierigkeiten berücksichtigt, ist die ‚Steigung‘ in der Änderung der Ligandenaustauschenergie in der Reihe $[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{PH}_3)_2]^+$, $[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{PH}_3)(\text{NH}_3)]^+$,

Tabelle 43: Optimierte Substitutionsinkremente [kcal/mol].

Substitutionsinkremente						
$\text{PH}_3 \rightarrow \text{eth}$	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{cod}$	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{NH}_3$	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{NHMe}_2$	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{mor}$	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{PMe}_3$	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{PPh}_3$
0.04	-8.48	6.69	6.63	7.94	-12.23	-13.18

Tabelle 44: Vergleich quantenmechanischer (kursiv) und mit dem Inkrementsystem berechneter (große Schrift) Ligandenaustauschenergien einiger Modellverbindungen für cod-Komplexe bezogen auf $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$ in kcal/mol ohne ZPE.

$[\text{Rh}(\text{eth})_4]^+$	$[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{PH}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{PH}_3)(\text{NH}_3)]^+$	$[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)_2]^+$
<i>36.2^a</i>	<i>16.5^a</i>	<i>14.2^a</i>	<i>9.8^a</i>
36.1	17.4	14.0	10.0
<hr/>			
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PH}_3)_2]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PH}_3)(\text{NH}_3)]^+$	$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$
<i>19.0</i>	<i>6.4</i>	<i>5.4</i>	<i>3.0</i>
19.0	8.9	5.4	1.5

^a quantenmechanische Ligandenaustauschenergie unterscheidet sich ggf. geringfügig von den Daten aus Tabelle 35, da bei der Geometrieoptimierung verschiedene Grids, sowie unterschiedliche Polarisationsfunktionen an den Ethylen-H-Atomen verwendet wurden. Die hier gezeigten Zahlen verwenden das in diesem Kapitel verwendete einheitliche theoretische Niveau.

$[\text{Rh}(\text{eth})_2(\text{NH}_3)_2]^+$ -und damit auch im Inkrementsystem- etwas steiler ist als in der entsprechenden cod-Reihe. Der Fehler ist jedoch mit maximal 2.5cal/mol relativ klein. Offenbar wechselwirkt cod etwas anders mit den übrigen Liganden, was mit der Fixierung der relativen Anordnung der beiden Doppelbindungen durch die doppelte Verbrückung erklärt werden kann. Möchte man cod-Komplexe mit dem Inkrementsystem besser modellieren, so wäre die Einführung eines speziellen cod-X Wechselwirkungsparameters oder eine Reoptimierung der $\text{cis}_{\text{E-X}}$ - und $\text{trans}_{\text{E-X}}$ -Inkremente notwendig.

Sterische Korrekturterme

In Tabelle 45 sind die quantenchemisch und mit dem Inkrementsystem berechneten Modellkomplexe aus diesem Kapitel, sowie die Komplexe mit den realen Liganden aus Kapitel 3.5 zusammengestellt. Betrachtet man die Werte des Inkrementsystems in der derzeit definierten Form, so kann man für alle Liganden Komplexe finden, die sehr gut reproduziert werden. Eine genauere Untersuchung der Komplexe mit großen Abweichungen zeigt, dass genau dann große Diskrepanzen auftreten, wenn mindestens zwei Liganden mit erhöhtem Raumanspruch *cis*-ständig angeordnet sind. Dies lässt sich leicht verstehen, da das Inkrementsystem in seiner derzeitigen Form an

Tabelle 45: Vergleich quantenmechanisch und mit dem Inkrementsystem berechneter Ligandenaustauschenergien für Rh(I)-Komplexe mit unterschiedlichen Modellliganden.

Verbindung	DFT ^a	Inkrementsystem ^a		Fehler ^b
		ohne Sterik	mit Sterik	
[Rh(cod)(PH ₃) ₂] ⁺	6.4	8.9	8.9	2.4
[Rh(cod)(PMe ₃) ₂] ⁺	-13.4	-15.6	-10.6	2.8
[Rh(cod)(PPh ₃) ₂] ⁺	-3.5	-17.5	-4.5	-1.0
[Rh(cod)(NH ₃) ₂] ⁺	3.0	1.5	1.5	-1.5
[Rh(cod)(NHMe ₂) ₂] ⁺	4.0	1.3	1.8	-2.2
[Rh(cod)(mor) ₂] ⁺	6.6	4.0	4.5	-2.1
[Rh(cod)(NH ₃)(PH ₃)] ⁺	5.4	5.4	5.4	0.0
[Rh(cod)(NHMe ₂)(PH ₃)] ⁺	4.8	5.3	5.3	0.5
[Rh(cod)(mor)(PH ₃)] ⁺	6.2	6.7	6.7	0.5
[Rh(cod)(NH ₃)(PMe ₃)] ⁺	-6.0	-6.8	-6.8	-0.8
[Rh(cod)(NHMe ₂)(PMe ₃)] ⁺	-3.5	-6.9	-3.9	-0.4
[Rh(cod)(mor)(PMe ₃)] ⁺	-2.0	-5.6	-2.6	-0.5
[Rh(cod)(NH ₃)(PPh ₃)] ⁺	-7.6	-7.8	-7.8	-0.2
[Rh(cod)(NHMe ₂)(PPh ₃)] ⁺	-4.1	-7.8	-4.2	-0.1
[Rh(cod)(mor)(PPh ₃)] ⁺	-2.7	-6.5	-2.9	-0.2
<i>cis</i> -[Rh(NH ₃) ₂ (PH ₃) ₂] ⁺	2.1	2.3	2.3	0.3
<i>cis</i> -[Rh(NHMe ₂) ₂ (PH ₃) ₂] ⁺	2.4	2.2	2.7	0.3
<i>cis</i> -[Rh(mor) ₂ (PH ₃) ₂] ⁺	4.9	4.8	5.3	0.4
<i>cis</i> -[Rh(NH ₃) ₂ (PMe ₃) ₂] ⁺	-15.9	-22.1	-17.1	-1.3
<i>cis</i> -[Rh(NHMe ₂) ₂ (PMe ₃) ₂] ⁺	-10.1	-22.3	-10.8	-0.7
<i>cis</i> -[Rh(mor) ₂ (PMe ₃) ₂] ⁺	-7.1	-19.6	-8.1	-1.0
<i>cis</i> -[Rh(NH ₃) ₂ (PPh ₃) ₂] ⁺	-14.1	-24.0	-11.0	3.1
<i>cis</i> -[Rh(NHMe ₂) ₂ (PPh ₃) ₂] ⁺	-5.9	-24.2	-3.5	2.5
<i>cis</i> -[Rh(mor) ₂ (PPh ₃) ₂] ⁺	-1.4	-21.5	-0.8	0.6
[Rh(PPh ₃) ₄] ⁺	17.1	-52.4	-0.4	-17.5
[Rh(mor)(PPh ₃) ₃] ⁺	2.6	-36.7	-3.5	-6.1
<i>trans</i> -[Rh(mor) ₂ (PPh ₃) ₂] ⁺	-0.3	-15.5	-1.1	-0.8
[Rh(mor) ₃ (PPh ₃)] ⁺	5.3	-0.8	7.4	2.1
[(Rh)(mor) ₄] ⁺	21.8	19.5	21.5	-0.3

^a Ligandenaustauschenergie bezogen auf [Rh(PH₃)₄]⁺ in kcal/mol ohne ZPE

^b Differenz zwischen quantenchemischer Ligandenaustauschenergie und Inkrementsystem unter Berücksichtigung der Sterik

Komplexen optimiert wurde, die keine sterischen Effekte zeigten. Anders gesagt: das Inkrementensystem reproduziert ausschließlich elektronische Effekte. Die berechnete Energie ist somit der elektronische Anteil der Ligandenaustauschenergie. Die Abweichung kann daher der Summe aus sterischen Effekten und Restfehlern des Inkrementensystems zugeschrieben werden. Da sich der Anteil der Restfehler des Inkrementensystems aus den sterisch nicht belasteten Komplexen abschätzen lässt, bildet das Inkrementensystem eine Möglichkeit, die Ligandenaustauschenergie nach einem wohldefinierten Schema in sterische und elektronische Anteile aufzuteilen.

Die Berechnung sterischer Effekte ist Gegenstand eines kürzlich erschienenen Buchkapitels[406]. Hier soll ein sehr einfaches System vorgestellt werden, das demonstriert, dass das Inkrementensystem auch auf Komplexe mit sterischer Abstoßung angewendet werden kann. Hierzu wurden sterische Korrekturterme zu den *cis*-Inkrementen definiert, die unabhängig von der ‚Art‘ des Liganden (Phosphan oder Amin) sind und nur dessen sterischen Raumanspruch berücksichtigen. Der sterische Raumanspruch eines Liganden wiederum wurde an Hand des Substitutionsgrads (sekundär aliphatisch, tertiär aliphatisch, tertiär aromatisch) bestimmt. Entsprechend gibt es beispielsweise Korrekturterme für die *cis*-Stellung zweier sekundär aliphatisch substituierter Liganden (z.B. Morpholin oder NHMe_2), zwischen sekundär und tertiär aliphatisch substituierten Liganden (z.B. Morpholin und PMe_3) oder zwischen zwei tertiär aromatisch substituierten Liganden (PPh_3). Die Werte der einzelnen Korrekturterme wurden ‚per Hand‘ so abgeschätzt, dass sie die Restfehler aus Tabelle 45 reduzieren. Sie sind in Tabelle 46 zusammengestellt. Die mit diesen Korrekturtermen bestimmten Ligandenaustauschenergien befinden sich ebenfalls in Tabelle 45. Sie zeigen im großen und ganzen die erwarteten Restfehler von 0-3kcal/mol, die etwa doppelt so groß sind wie die Fehler im ‚Testsatz‘ aus kleinen Modellliganden (Kapitel 3.4.5). Nur die beiden Komplexe $[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_3]^+$ und $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4]^+$ mit mehr als zwei PPh_3 -Liganden werden mit Restfehlern von -6.1 bzw. +17.5kcal/mol nur sehr

Tabelle 46: Abgeschätzte Korrekturterme [kcal/mol] für die sterische Abstoßung zweier *cis*-ständiger voluminöser Liganden in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster der koordinierenden Atome.

sterische Inkremente				
sek-sek	sek-tert	tert-tert	sek-triphenyl	triphenyl-triphenyl
0.5	3.0	5.0	3.6	13.0

schlecht beschrieben. Vernachlässigt man diese beiden Komplexe bei der Bildung der Statistik, ergibt das Inkrementensystem unter Berücksichtigung der Sterik über die verbliebenen 27 Komplexe einen durchschnittlichen Fehler von 0.3kcal/mol bei einer Standardabweichung von 1.6kcal/mol und einen durchschnittlichen absoluten Fehler von 1.1kcal/mol; der maximale Fehler des Inkrementensystems beträgt dann 3.1kcal/mol beim *cis*-[Rh(PPh₃)₂(NH₃)]⁺. Berücksichtigt man alle 29 Komplexe liegt der durchschnittliche Fehler bei -0.7kcal/mol, der durchschnittliche absolute Fehler bei 1.8kcal/mol und die Standardabweichung bei 3.7kcal/mol.

Die großen Fehler beim [Rh(mor)(PPh₃)₃]⁺ und [Rh(PPh₃)₄]⁺ können, ebenso wie kleinere Fehler bei anderen Komplexen, mit der relativ ungenauen Beschreibung der sterischen Effekte in Zusammenhang gebracht werden. In der aktuellen Form werden die sterischen Wechselwirkungen eines Liganden mit den beiden *cis*-ständigen Nachbarliganden als unabhängig angesehen. Diese Annahme ist sicherlich nicht zutreffend, da die eingesetzten Liganden ausreichend konformative Flexibilität besitzen, um einer sterischen Beanspruchung, die nur auf einer Seite stattfindet, in begrenztem Maße aus dem Wege zu gehen; ein PPh₃-Ligand, der von zwei *cis*-ständigen PPh₃-Liganden 'eingequetscht' wird, wird eine stärkere sterische Belastung spüren als je zwei *cis*-ständige PPh₃-Liganden mit einem NH₃-Liganden auf der anderen Seite. Diese Tendenz kann an den Restfehlern in Tabelle 45 belegt werden. Die sterischen Korrekturterme eines Liganden zu den beiden *cis*-ständigen Liganden sind somit nicht streng additiv. Möchte man die Performanz des Inkrementensystems verbessern, so müsste man sterische Korrekturterme definieren, die für einen Liganden beide *cis*-ständigen Liganden gleichzeitig berücksichtigen.

Diskussion

In den vorangegangenen Abschnitten wurden zwei Möglichkeiten erprobt, wie Aussagen zu relativen Energien von Komplexen mit experimentell eingesetzten Liganden auf theoretischem Wege erhalten werden können, ohne die experimentell eingesetzten großen Liganden selbst in den Berechnungen verwenden zu müssen. In Abschnitt 3.6.2 wurden berechnete relative Energien auf verschiedenen, plausiblen Modellniveaus vorgestellt und es wurde gezeigt, dass keines der Modellniveaus in der Lage ist, sämtliche Energien qualitativ korrekt zu reproduzieren. Lediglich das größte Modell mit cod, PPh₃ und NHMe₂ als 'Modell'-Liganden ist in der Lage, relative Energien in befriedigender Genauigkeit mit dem experimentellen System zu liefern. Leider bietet dieses Modellniveau kaum Rechenzeiterparnis gegenüber den experimentell eingesetzten

Liganden. Im vorangegangenen Abschnitt wurde das Inkrementensystem aus Abschnitt 3.4.5 erweitert und um eine rudimentäre Korrektur für sterische Effekte ergänzt. Mit diesen Erweiterungen ist es möglich, Ligandenaustauschenergien von Komplexen mit den experimentell eingesetzten Liganden in einer Genauigkeit vorherzusagen, die deutlich über den Aussagen der Modellsysteme aus Abschnitt 3.6.2 liegt. Die durchschnittlichen absoluten und maximalen Fehler liegen mit 1.1 bzw. 3.1 kcal/mol bei einer Standardabweichung von 1.6 kcal/mol in der selben Größenordnung wie die Restfehler in der Geometrieoptimierung der Komplexe mit großen Liganden (Abschnitt ,Untersuchungen an Realsystemen, in Abschnitt 3.4.3), sowie die Genauigkeit des verwendeten Dichtefunktional (Kap 1.4). Allerdings zeigt das Inkrementensystem deutliche Schwächen bei der Berechnung von Komplexen mit drei PPh_3 -Gruppen, was durch ein verbessertes Verfahren für die Berechnung der sterischen Effekte noch deutlich minimiert werden könnte.

Insgesamt scheint das Inkrementensystem mit sterischen Korrekturen derzeit das beste und effizienteste Verfahren zur Berechnung der Ligandenaustauschenergien von vierfach-koordinierten Rh(I)-Komplexen mit den experimentell eingesetzten Liganden cod, mor und PPh_3 zu sein, dass keine aufwendigen Dichtefunktionalrechnungen an diesen großen Systemen erfordert. Das Inkrementensystem hat allerdings auch seine Grenzen. So ist es, wie in Tabelle 47 gezeigt, nicht in der Lage, die vorhandenen dreifach-koordinierten Rh(I)-Komplexe korrekt vorherzusagen. Der Grund hierfür dürfte in der besonderen Koordination eines cis zur Koordinationslücke angeordneten PPh_3 -Moleküls liegen: durch Koordination eines Phenylrings an das Rh-Zentrum, kann der Ligand, wie in Abbildung 30 gezeigt, das Elektronendefizit am Rh-Zen-

Tabelle 47: Vergleich quantenmechanisch und mit dem Inkrementensystem berechneter Ligandenaustauschenergien für dreifach-koordinierte Rh(I)-Komplexe mit PPh_3 -Liganden..

Verbindung	DFT ^a	Inkrementensystem ^a		Fehler ^b
		ohne Sterik	mit Sterik	
$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$	6.8	0.6	26.6	19.8
$[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$	7.1	-12.9	29.5	22.4

^a Ligandenaustauschenergie bezogen auf $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_4]^+$ in kcal/mol ohne ZPE
^b Differenz zwischen quantenchemischer Ligandenaustauschenergie und Inkrementensystem unter Berücksichtigung der Sterik

trum reduzieren, was zu einer Stabilisierung des Gesamtkomplexes beiträgt. Eine solche Stabilisierung kann von dem Inkrementsystem natürlich nicht reproduziert werden. Dass die Fehler des Inkrementsystems bei den beiden Komplexen aus Tabelle 47 mit 19.8 bzw. 22.4 kcal/mol relativ ähnlich sind, legt die Vermutung nahe, dass auch diese besondere Koordination einen Beitrag liefert, der durch ein lineares $\text{cis}_{\text{PPh}_3\text{-Lücke}}$ -Inkrement in das Inkrementsystem eingeführt werden könnte.

3.7. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Komplexchemie kationischer Rh(I)-Verbindungen mit drei, vier und fünf Liganden intensiv beleuchtet. Es wurden systematischen Modellstudien mit den Liganden Ethylen, Ammoniak und Phosphan durchgeführt. Die berechneten Komplexe mit zwei bis fünf Liganden zeigen einfache, systematische Trends in den Geometrieparametern und relativ komplexe Zusammenhänge bei den Energiedaten. Fünffach-koordinierte Komplexe bilden die elektronisch stabilsten Verbindungen auf dem Modellniveau. Die elektronische Stabilisierung des fünften Liganden liegt in der gleichen Größenordnung wie die thermodynamische Destabilisierung, die aus der Koordination eines vormals freien Teilchens resultiert. Fünffach-koordinierte Komplexe sollten daher unter Standardbedingungen in einem Gleichgewicht mit vierfach-koordinierten Komplexen vorliegen. Dreifach-koordinierte Komplexe hingegen sind auf dem betrachteten Modellniveau 20-50 kcal/mol instabiler als vierfach-koordinierte Verbindungen. Sie sollten daher auf dem Modellniveau keine Bedeutung für die Katalyse haben.

Zur Beschreibung der Energetik der berechneten Komplexe wurde das Konzept der Ligandenaustauschenergie entwickelt. Die Ligandenaustauschenergie eines Komplexes ist definiert als die Reaktionsenergie, die erhalten wird oder aufgewendet werden muss, um einen Referenzkomplex in den betreffenden Zielkomplex umzuwandeln. Ferner konnte ein Inkrementsystem entwickelt werden, das es ermöglicht, ausschließlich aus der Art und der Anordnung der Liganden eines Komplexes dessen Ligandenaustauschenergie mit sehr guter Genauigkeit vorherzusagen. Durch Interpretation der Komponenten des Inkrementsystems ist es möglich, Einsichten in die komplexen Zusammenhänge zu erlangen, die die relativen Energie zweier beliebiger Komplexe diktieren. Das Inkrementsystem wurde ursprünglich für die Modellliganden

Ethylen, Ammoniak und Phosphan optimiert und konnte bei leichten Einbußen in der Genauigkeit auch auf andere Modellliganden erweitert werden.

Neben den Modellstudien wurden auch Berechnungen von Komplexen mit den experimentell eingesetzten Liganden durchgeführt. Die berechneten relativen Energien der vierfach-koordinierten Rh(I)-Komplexe mit den Liganden cod, mor und PPh₃ können die experimentell beobachtete Stabilitätsabfolge korrekt reproduzieren. Berechnete ¹⁰³Rh- und skalierte ³¹P-chemischen Verschiebungen der Komplexe zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten. Damit ist es möglich, neue und bislang nicht identifizierbare Spezies durch den Vergleich berechneter und gemessener Spektren zu charakterisieren.

Ein Vergleich der relativen Energien von Komplexen mit Modell- bzw. experimentell eingesetzten Liganden zeigt, dass die Modellsysteme die experimentellen Systeme qualitativ und quantitativ nicht reproduzieren können. Durch Auswertung der relativen Energien der Testkomplexe [Rh(cod)₂]⁺, [Rh(cod)(X)₂]⁺, [Rh(cod)(X)(Y)]⁺ und *cis*-[Rh(X)₂(Y)₂]⁺ (X,Y=Amin oder Phosphan) mit allen denkbaren Belegungen von X und Y mit den (Modell)aminen NH₃, NHMe₂ und Morpholin, sowie den (Modell)phosphanen PH₃, PMe₃ und PPh₃ konnte gezeigt werden, dass nur die Berechnungen mit den experimentellen Liganden auch die experimentelle Energieabfolge reproduzieren können. Dass die mit den ‚kleineren‘ Modellsystemen erhaltenen relativen Energien keinerlei einfach erkennbaren Zusammenhang zu den experimentellen Energien besitzen, zeigt, dass der Wert einer quantenchemischen Studie mit kleinen Modellliganden nicht in der exakten Reproduktion des Experiments liegen kann, ihre Aufgabe also nicht die Wiederholung des Experiments mit anderen Mitteln ist. Ihre Qualität liegt vielmehr darin, sich ein vereinfachendes Bild von dem untersuchten Gegenstand zu machen, alternative Reaktionswege zu erproben, einzelne Effekte zu isolieren und getrennt untersuchen zu können und daraus eine Modellvorstellung, also ein Konzept, zu entwickeln mit dem man die experimentellen Befunde verstehen und an Hand derer man das experimentelle System verbessern kann; die Qualität von Modellstudien liegt in ihrer Kraft zur Modellbildung.

Dass neben der ‚Modellbildung‘ auch die ‚Nachbildung‘ des Experiments durch quantenchemische Rechnungen möglich ist, konnte sowohl energetisch als auch NMR-spektroskopisch gezeigt werden, allerdings nur zu dem Preis, die experimentellen Liganden verwenden zu müssen. Wegen deren Größe ist

dies zwar für einzelne Komplexe möglich, eine systematische Untersuchung in der Breite ist derzeit aber nicht durchführbar. Es konnte weiter gezeigt werden, dass sich die Ligandenaustauschenergie von Komplexen mit großen Liganden mit einem um sterische Abstoßungsterme erweiterten Inkrementsystem besser vorhersagen lässt, als dies mit kleineren Modellsystemen der Fall ist. Das vergleichsweise schlechte Abschneiden des Inkrementsystems bei einzelnen Verbindungen liegt wahrscheinlich an der derzeit zu primitiven Berücksichtigung der sterischen Effekte. Durch ein flexibleres System zur Berechnung der Sterik sollte sich die Qualität des Inkrementsystems für große Liganden signifikant verbessern lassen.

Neben den Modellstudien mit Ethylen als Olefinmodell wurden auch systematische Studien mit Styrol und zwei bzw. drei XH_3 -Gruppen als weitere Liganden durchgeführt, um einen Einblick in die Koordinationsvielfalt und die Energetik von Styrol als Liganden zu erhalten. Die Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)_x(\text{PH}_3)_{3-x}]^+$ mit drei XH_3 -Liganden binden das Styrol bevorzugt η^2 über das Olefin und unterschieden sich damit strukturell und energetisch kaum von den entsprechenden Ethylenverbindungen. Die Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)_x(\text{PH}_3)_{2-x}]^+$ mit zwei XH_3 -Liganden binden das Styrol bevorzugt η^4 -artig über das Olefin und eine benachbarte Doppelbindung des Phenylrings. Komplexe dieses Typs liegen elektronisch 10-20kcal/mol über den Styrolkomplexen mit drei XH_3 -Liganden. Auch unter Berücksichtigung thermodynamischer Korrekturen sollte die Dissoziation eines XH_3 -Liganden aus $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)_x(\text{PH}_3)_{3-x}]^+$ nebst Umorientierung des Styrols aus der η^2 in die η^4 -Koordination unter Standardbedingungen um 10kcal/mol benachteiligt sein. η^4 -Komplexe der Modellsysteme sollten daher spektroskopisch nicht beobachtbar sein. Die Energiedifferenz liegt aber deutlich unter der maximalen Barriere des Katalysezyklus. Eine Beteiligung solcher Spezies an der Katalyse ist aus den Berechnungen nicht zwingend ableitbar, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden kann. Wegen der schlechten Übertragbarkeit der Energien der Modellsysteme auf die experimentell eingesetzten Ligandsysteme sind weitere Studien notwendig, um die Rolle der η^4 -Komplexe für die experimentell stattfindende Katalyse zu erhellen.

4. Mechanismus Rh-katalysierter Aminierungsreaktionen

4.1. Motivation und Vorgehen

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Untersuchungen zum Mechanismus der Rh-katalysierten anti-Markovnikov-Aminierung zusammengestellt. Ausgangspunkt der Betrachtungen war die Frage nach der Ursache der ungewöhnlichen Regiochemie der Reaktion und der Substratspezifität bezüglich der Olefinkomponente, sowie nach den Faktoren, die das Produktverhältnis von Hydroaminierung zu oxidativer Aminierung bestimmen. Die Bearbeitung dieser Fragen ist nicht direkt möglich, da über die Interna der Reaktion zu Beginn der theoretischen Arbeiten außer ein paar allgemeinen Rahmendaten praktisch nichts bekannt war. Da man experimentell so wenig über den eigentlichen Katalysezyklus weiß, kann man auch keine Reaktionswege ausschließen. Die erste Aufgabe der theoretischen Untersuchungen ist es daher, mögliche Reaktionssequenzen zu identifizieren, sie energetisch zu charakterisieren. Hierzu ist eine möglichst vorurteilsfreie und systematische Untersuchung aller plausiblen Reaktionswege notwendig, die keinen Weg per se diskriminiert. Es müssen also beide denkbaren Wirkungsweisen des Katalysators aus Abbildung 4, sowohl die Aminaktivierung als auch die Olefinaktivierung, durchgerechnet werden, möglicherweise sogar in mehreren Varianten. Eine solch breite Untersuchung erfordert ein möglichst kleines und kompaktes Modellsystem, um die Komplexität und damit auch den Aufwand einzugrenzen. Ziel der systematischen Untersuchungen dieser Arbeit ist es, zunächst ein Grundverständnis der Reaktionsmöglichkeiten an Hand eines möglichst einfachen Modellsystems zu erlangen. Aufbauend auf diesem Grundverständnis können dann weitere zunehmend detailliertere Modelle entwickelt werden. Der Zwang, zunächst mit einem kleinen Modellsystem zu beginnen, wird, wie Kapitel 3 zeigt, dazu führen, dass die mit diesem System gewonnenen Daten vermutlich nicht 1:1 auf die experimentellen Gegebenheiten übertragbar sind. Um eine Konvergenz mit dem Experiment zu erlangen, ist daher ein zweistufiges Vorgehen notwendig. In einem ersten Schritt wird mit einem möglichst

kompakten Modellsystem die ganze Bandbreite der denkbaren Reaktionsmechanismen untersucht, um die energetisch wahrscheinlichsten Reaktionswege zu identifizieren. Auch lassen sich auf diesem Niveau möglicherweise schon Tendenzen oder gar erste Antworten zu den Ausgangsfragen dieses Kapitels finden. In einem zweiten Schritt können die günstigsten Reaktionswege dann mit experimentellen Liganden nachgerechnet werden, um eine direkte Vergleichbarkeit von Theorie und Experiment zu erreichen. Von den beiden Schritten konnte in dieser Arbeit nur der erste vollzogen werden.

Bezogen auf dieses Kapitel stellen sich nun die folgenden Fragen:

1. Über welche Reaktionssequenzen kann der Katalysezyklus grundsätzlich ablaufen? Welche sind auf dem Modellniveau die energetisch günstigsten?
2. Gibt es eine Präferenz des (Modell)katalysators für eine Route per Aminaktivierung oder per Olefinaktivierung? Kann vielleicht sogar eine von beiden ausgeschlossen werden?
3. Worin unterscheiden sich die Reaktionskanäle, die zum Produkt der oxidativen Aminierung bzw. zur Hydroaminierung führen? Kann man daraus Hinweise auf den Ursprung der Produktverteilung gewinnen?
4. Kann das Modellsystem die Regiochemie der Reaktion korrekt vorhersagen? Kann man daraus Hinweise auf den Ursprung dieser Regiochemie gewinnen?

4.2. Auswahl des Modellsystems

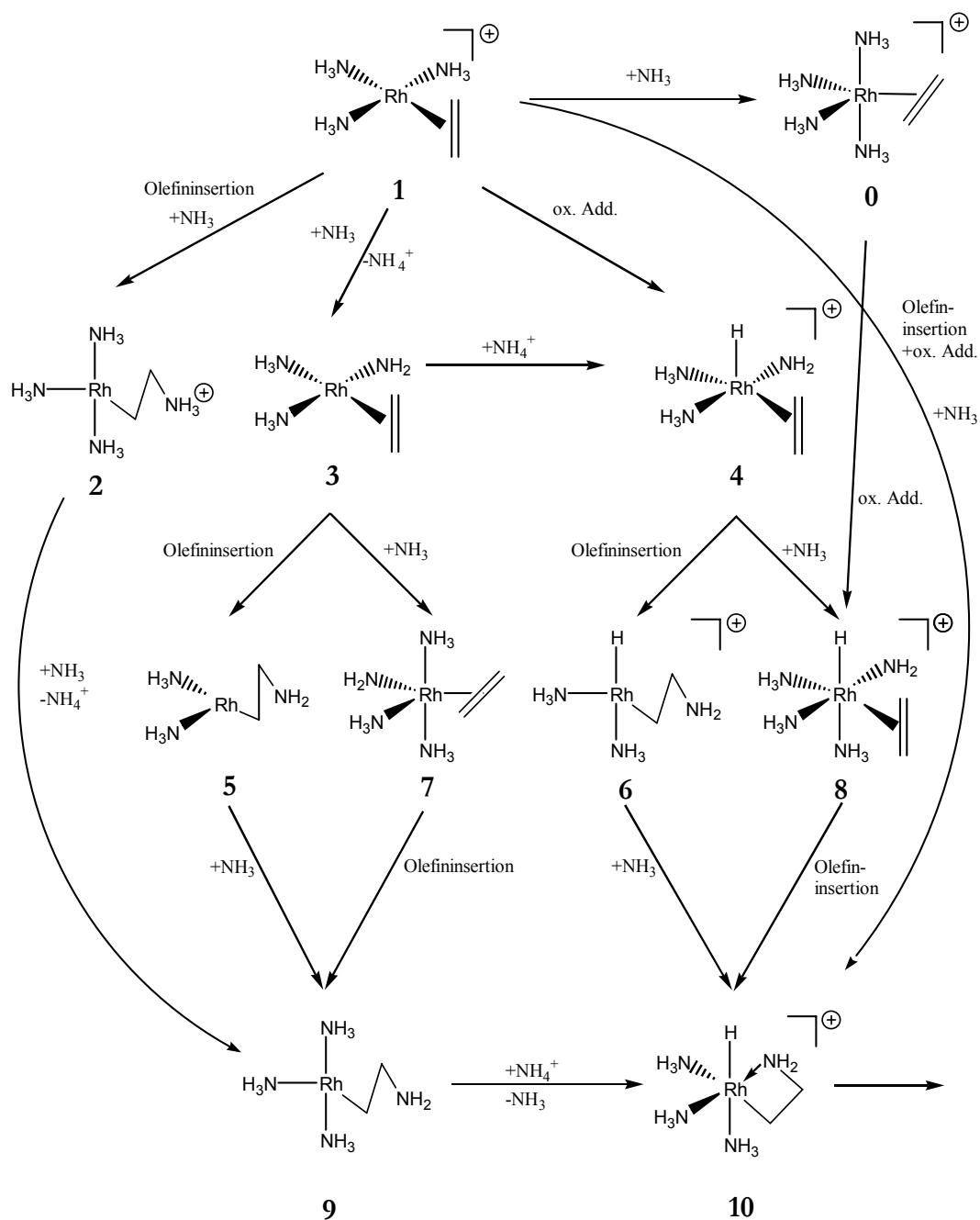
Erster Schritt zur Auswahl des Modellsystems ist die Festlegung eines Komplexes als katalytisch aktive Spezies. Im Hinblick auf die Menge an zu untersuchenden Komplexen und Reaktionswegen sollte dieser zwei Eigenschaften besitzen: er sollte möglichst einfach, klein und kompakt sein und er darf gleichzeitig den bisherigen experimentellen Erkenntnissen und den Ergebnissen aus den Untersuchungen zur Komplexchemie aus Kapitel 3 nicht widersprechen. Insbesondere sollten die folgenden Ergebnisse Berücksichtigung finden:

- Der Komplex sollte in signifikanten Mengen in der reaktiven Mischung vorliegen können, d.h. die Ligandenaustauschenergie darf nicht zu weit über dem energetisch günstigsten Komplex liegen. Dreifach-koordinierte Modellkomplexe scheiden daher aus.
- Experimentell ist der Phosphanzusatz nicht essentiell. Auf Phosphane kann daher im aktiven Katalysator verzichtet werden, was die Anzahl an Isomeren deutlich reduziert.
- cod ist experimentell das bevorzugte Substrat zur Hydrierung. Es ist davon auszugehen, dass der cod-Ligand im Verlauf der Katalyse rasch hydriert wird und somit nicht mehr zur Verfügung steht. Auch auf diesen Liganden kann daher verzichtet werden.

Unter diesen Gesichtspunkten bietet sich ein vierfach-koordinierter Komplex mit Aminen und Olefinen als Liganden an. Als Modellkatalysator wurde daher der energieniedrigste dieser Komplexe, das $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_3]^+$, ausgewählt.

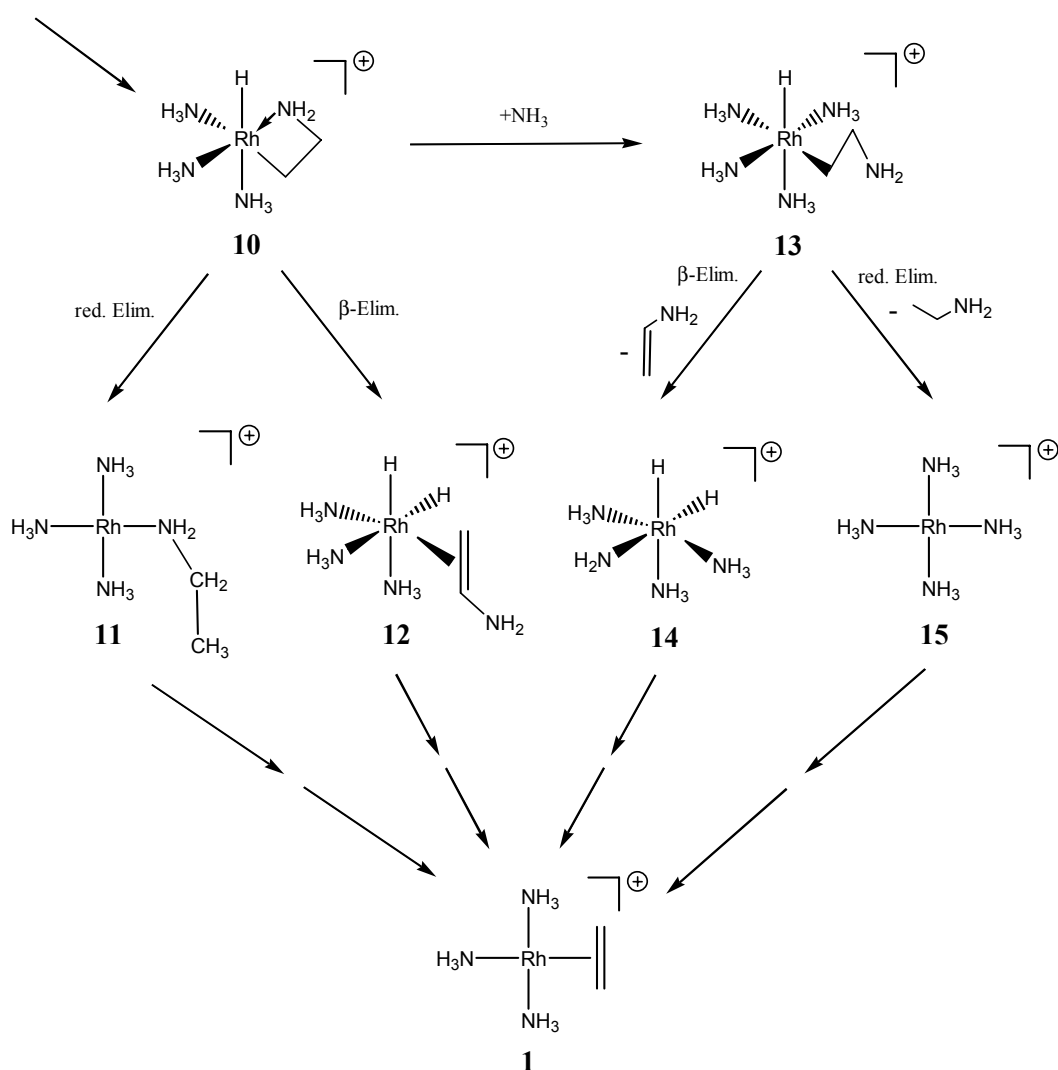
Nach den Ergebnissen aus Kapitel 3.6.3 ist NH_3 ein vergleichsweise gutes Modell für ein sekundäres Amin. Beim Olefin sollte es ebenfalls genügen, zunächst die unsubstituierte Stammverbindung Ethylen einzusetzen, da die energieniedrigsten vierfach-koordinierten Styrolkomplexe denen der Ethylenkomplexe strukturell und energetisch sehr ähnlich sind (Kapitel 3.4.4). Diese Vereinfachung verringert die Systemgröße und die Anzahl an möglichen Isomeren drastisch, was eine systematische Untersuchung stark vereinfacht. Sie macht aber auch eine Untersuchung der Regiochemie der Aminierung unmöglich. Um die Regiochemie untersuchen zu können, wird daher in Kapitel 4.6 der Substituent bei den entscheidenden Schritten der Modellkatalyse wieder eingeführt.

Ausgehend von der katalytisch aktiven Spezies $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_3]^+$ wurde die in Schema 32 gezeigte Arbeitshypothese für die ersten Schritte der Katalyse entwickelt. Sie beinhaltet mehrere konkurrierende Reaktionswege. Ihnen gemein ist der aktive Katalysator **1** als Startpunkt sowie die Schlüsselzwischenstufe **10**, eine β -Aminoalkyl-Rhodiumspezies, als Endpunkt der Reaktionssequenz. Zwischen den Spezies **1** und **10** sind jeweils zwei Reaktionssequenzen einer Olefinaktivierung (**1-10** und **1-2-9-10**) und einer Aminaktivierung (**1-4-...-10** und **1-3-...-10**) berücksichtigt. Die beiden Olefin- bzw. Aminaktivierungen differieren untereinander im Protonentransport vom Amin zum Rhodiumzentrum: im einen Fall erfolgt die Protonenwanderung intramolekular, im anderen Fall intermolekular über die externe Base NH_3 .



Schema 32: Arbeitshypothese der ersten Schritte des Reaktionsmechanismus der Rh-katalysierten Aminierung mit dem Modellkatalysator $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_3]^+$.

Die Reaktionssequenzen der Aminaktivierung sind ihrerseits erneut geteilt, je nachdem ob sich der Reaktionsschritt der Olefininsertion vor (Sequenz **3-5-9** bzw. **4-6-10**) oder nach (Sequenz **3-7-9** bzw. **4-8-10**) der Addition eines weiteren NH_3 -Liganden vollzieht. Im Verlauf der Untersuchung stellte sich ferner heraus, dass der fünffach-koordinierte Komplex **0** ebenfalls eine



Schema 33: Arbeitshypothese der Eliminierungsreaktionen der Rh-katalysierten Aminierung mit dem Modellkatalysator $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_3]^+$.

wichtige Zwischenstufe der Katalyse bilden könnte, da er eine Sequenz **1-0-8** ermöglicht, die einen Zugang zur koordinativ gesättigten Rh(III)-Spezies **8** unter Umgehung der koordinativ ungesättigten Spezies **4** bildet.

Das Zwischenprodukte **10** kann sich nachfolgend, wie in Schema 33 gezeigt, unter NH_3 -Addition in den Komplex **13** umwandeln. Sowohl Komplex **10** als auch Komplex **13** können entweder durch β -Eliminierung zum Produkt der oxidativen Aminierung oder durch reduktive Eliminierung zum Hydroaminierungsprodukt weiterreagieren.

Nach dem allgemeinen Kenntnisstand zur Komplexchemie der zweiten Übergangsmetallperiode sowie nach den bisherigen theoretischen Erfahrungen (Kapitel 4.3 aus Teil IV) sollte sich die Katalyse auf der

Singulett-Hyperfläche abspielen. Es genügt folglich, nur closed-shell Singulettzustände zu betrachten. Die Beobachtung der HOMO-LUMO Abstände im Rahmen dieser Studie lieferte ebenfalls keine starken Hinweise auf Triplettzustände. Auch dürften Lösungsmittel keinen nennenswerten Einfluss auf die Katalyse haben (Kapitel 4.4 aus Teil IV) und wurden daher vernachlässigt.

4.3. Benennung der Komplexe

Um die Orientierung zu vereinfachen, wurde ein einheitliches Benennungsschema für das gesamte Kapitel verwendet. Nach diesem Schema wird für jeden Komplex mit eindeutigem Ligandregime eine Molekülnummer vergeben. Der aktive Katalysator $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_3]^+$ besitzt die Molekülnummer **1**, der (möglicherweise) vorgelagerte fünffach koordinierte Komplex $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_4]^+$ die Molekülnummer **0**. Die Molekülnummern sind entlang des Katalysezyklus in aufsteigender Reihenfolge vergeben, d.h. die Katalyse vollzieht sich stets von der kleineren zur größeren Molekülnummer. Verschiedene Isomere eines Komplexes werden durch einen an die Molekülnummer angefügten Buchstaben unterschieden. Die Buchstaben werden gemäß der relativen Energie der Komplexe in alphabetisch aufsteigender Reihenfolge vergeben, d.h. das Isomer mit dem Buchstaben ‚a‘ ist das energetisch günstigste Isomer, das Isomer mit dem Buchstaben ‚b‘ ist energetisch ungünstiger als ‚a‘, aber energetisch günstiger als ‚c‘ etc. Übergangszustände werden analog zu ihrem Eduktkomplex (bezogen auf die Reaktionsrichtung im Katalysezyklus) benannt und sind durch das Präfix ‚TS‘ erkennbar. Besitzen mehrere Übergangszustände das gleiche Eduktisomer, so sind sie durch Anfügen eines Punktes ‚.‘ gefolgt von einer Ziffer diskriminiert; die Ziffern sind gemäß der relativen Energie der Übergangszustände in aufsteigender Reihenfolge vergeben, d.h. der Übergangszustand **TS6a.1** besitzt eine niedrigere Barriere als der Übergangszustand **TS6a.2**. etc. Wurde bei einem Übergangszustand ein Substituent an das Olefin eingeführt, so ist er durch einen Strich ‚‘ von dem unsubstituierten Übergangszustand unterschieden.

4.4. Thermodynamischer Mechanismus

Nach dem Aufstellen der Arbeitshypothese zum Reaktionsmechanismus ist zunächst die thermodynamische Plausibilität der vorgeschlagenen Reaktionswege zu prüfen. Dazu sind sämtliche auf dem Reaktionspfad liegenden Moleküle zu berechnen. Es wurden daher alle Isomere der Verbindungen aus Schema 32 und Schema 33 berechnet, sofern sie für eine Abschätzung der Plausibilität des Reaktionspfads wichtig sind. Als Startstrukturen dienten alle Isomere in quadratisch-planarer, trigonal-bipyramidalen (Komplexe **0** und **4**), quadratisch-pyramidalen (fünffachkoordinierte Rh(I)- und Rh(III)-Komplexe) und oktaedrischer Koordinationsgeometrie. Der β -Aminoalkyl-Ligand wurde dabei sowohl als einzähniger als auch als zweizähniger Ligand eingesetzt. Pro Isomer wurde in der Regel nur ein Rotamer der NH_3 -, NH_2 - bzw. Ethylenliganden optimiert. Weitere Rotamere wurden nur dann gesucht, wenn sie für den kinetischen Mechanismus des folgenden Kapitels notwendig sind. Die Geometrien sämtlicher berechneter Minima und Übergangszustände sind in einem elektronischen Anhang zu dieser Arbeit veröffentlicht. Insgesamt wurden aus 129 Startgeometrien 55 Minima gewonnen.

Der berechnete thermodynamische Mechanismus der Reaktion bis zur Zwischenstufe **10** ist in Schema 34 zusammengestellt; die verschiedenen nachfolgenden Eliminierungsrouten finden sich in Schema 35. Die Schemata zeigen das energieniedrigste Isomer jedes berechneten Moleküls zusammen mit dessen relativer Energie bezogen auf die Edukte NH_3 , Ethylen und den aktiven Katalysator **1**. Man erkennt, dass die freie Enthalpie ΔG° für alle Komplexe **1** bis **14** positiv ist, d.h. bezogen auf den Ausgangszustand $\mathbf{1} + \text{NH}_3 + \text{eth}$ sind alle berechneten Zwischenprodukte unter Standardbedingungen schwach endergonisch. Die Katalyse muss ihre Energie folglich aus dem zweiten Teil des Zyklus beziehen. Für die Hydroaminierung ist das die Ligandenaustauschreaktion von **11** bzw. **15** nach **1**. Für die oxidative Aminierung wird die Energie aus der Hydrierung des Ethylens stammen. Die thermodynamisch günstigste Reaktionssequenz ist die Route **1-10-11-1**, die einer Olefinaktivierung mit direkt angeschlossener reduktiver Eliminierung zum Hydroaminierungsprodukt entspricht; das energiereichste Zwischenprodukt ist mit $\Delta G^\circ = 7.9 \text{ kcal/mol}$ die β -Aminoalkylrhodium-Spezies **10a**. Um das Produkt der oxidativen Aminierung zu erhalten, muss eine der

thermodynamisch nur geringfügig ungünstigeren Dihydrido-Spezies **12** ($\Delta G^\circ=11.6\text{kcal/mol}$) oder **14** ($\Delta G^\circ=9.5\text{kcal/mol}$) durchlaufen werden.

Die günstigste Reaktionssequenz der Aminaktivierung ist die Sequenz **1-0-8-10**, die über die fünffach-kordinierte Rh(I)-Spezies **0** verläuft. Das energiereichste Zwischenprodukt entlang dieser Route ist die Hydrido-Amidospezies **8** mit einer relativen Energie von $\Delta G^\circ=19.2\text{kcal/mol}$ bezogen auf **1**+NH₃+eth. Eine alternative Reaktionssequenz über **8** ohne ein fünffach-kordiniertes Zwischenprodukt ist die Sequenz **1-4-8**, die wegen der thermodynamisch leicht ungünstigeren Lage von **4** ($\Delta G^\circ=23.4\text{kcal/mol}$) gegenüber der Sequenz über **0** etwas benachteiligt ist.

Thermodynamisch ausgeschlossen werden können Reaktionssequenzen, die unter Deprotonierung der Rh-Spezies verlaufen (Reaktionen **1-3** bzw. **10-9**), da die deprotonierten Spezies thermodynamisch weit oberhalb der aus den Experimenten zu erwartenden Aktivierungsbarriere des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Katalyse von 25-35kcal/mol liegen. Aus diesem Grund wurde auf die Berechnung der Zwischenprodukte **5** und **7** verzichtet.

Die Olefinaktivierungssequenz **1-2-9-10** kann auch aus einem anderen Grund ausgeschlossen werden: trotz intensiver Suche konnte kein Zwischenprodukt **2** lokalisiert werden. Alle Versuche, einen solchen Komplex zu optimieren, lieferten je nach Startgeometrie die ‚Rückreaktion‘ zu **1**+NH₃ oder sie bildeten das Produkt der intramolekularen Protonenwanderung, ein quadratisch-pyramidal koordiniertes Isomer von **10**, bei dem die Aminofunktion des Aminoalkyl-Liganden über eine Wasserstoffbrücke an den Hydridoliganden koordiniert ist (Abbildung 34). Dieses Ergebnis ist qualitativ im Einklang mit den theoretischen Arbeiten von Senn, der bei seinem Katalysator *cis*-[TM(Cl)(PH₃)₂(eth)]^{z+} (TM=Co-Ir mit z=0 oder TM=Ni-Pt mit z=1) für die Metalle der Gruppe 10 einen ‚außenseitigen‘ Angriff eines NH₃ unter Bildung einer zu **2** analogen Spezies beobachtet, während die Annäherung eines NH₃ von außen an einen Komplex der Gruppe 9 stets repulsiv ist[288,289]. Senn beobachtet für die Metalle der Gruppe 9 ebenfalls

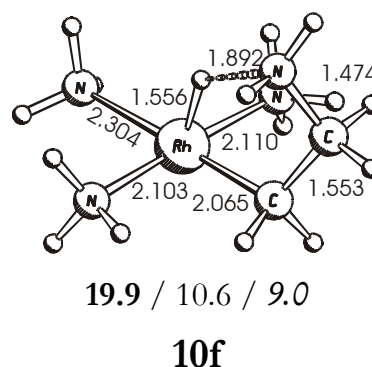
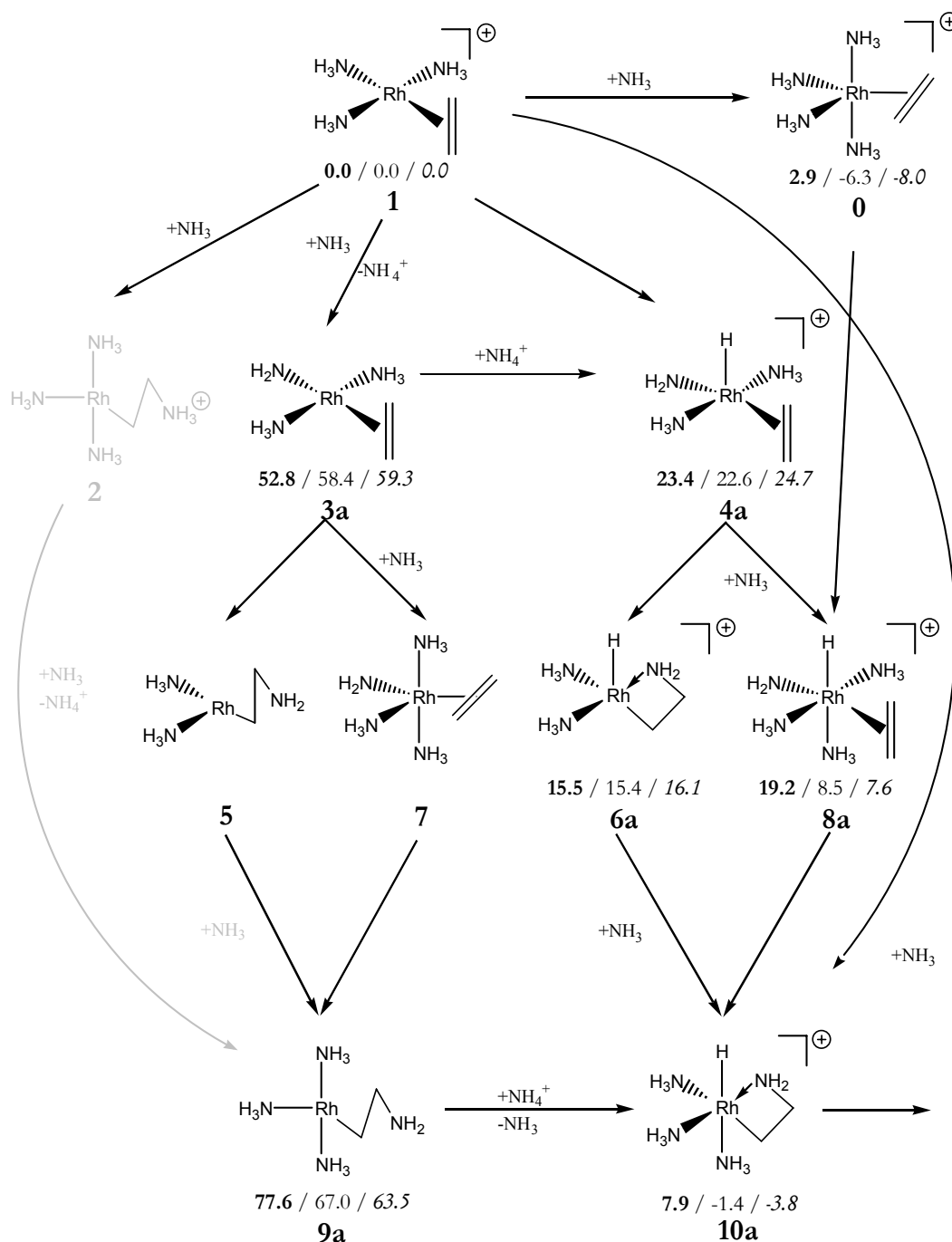
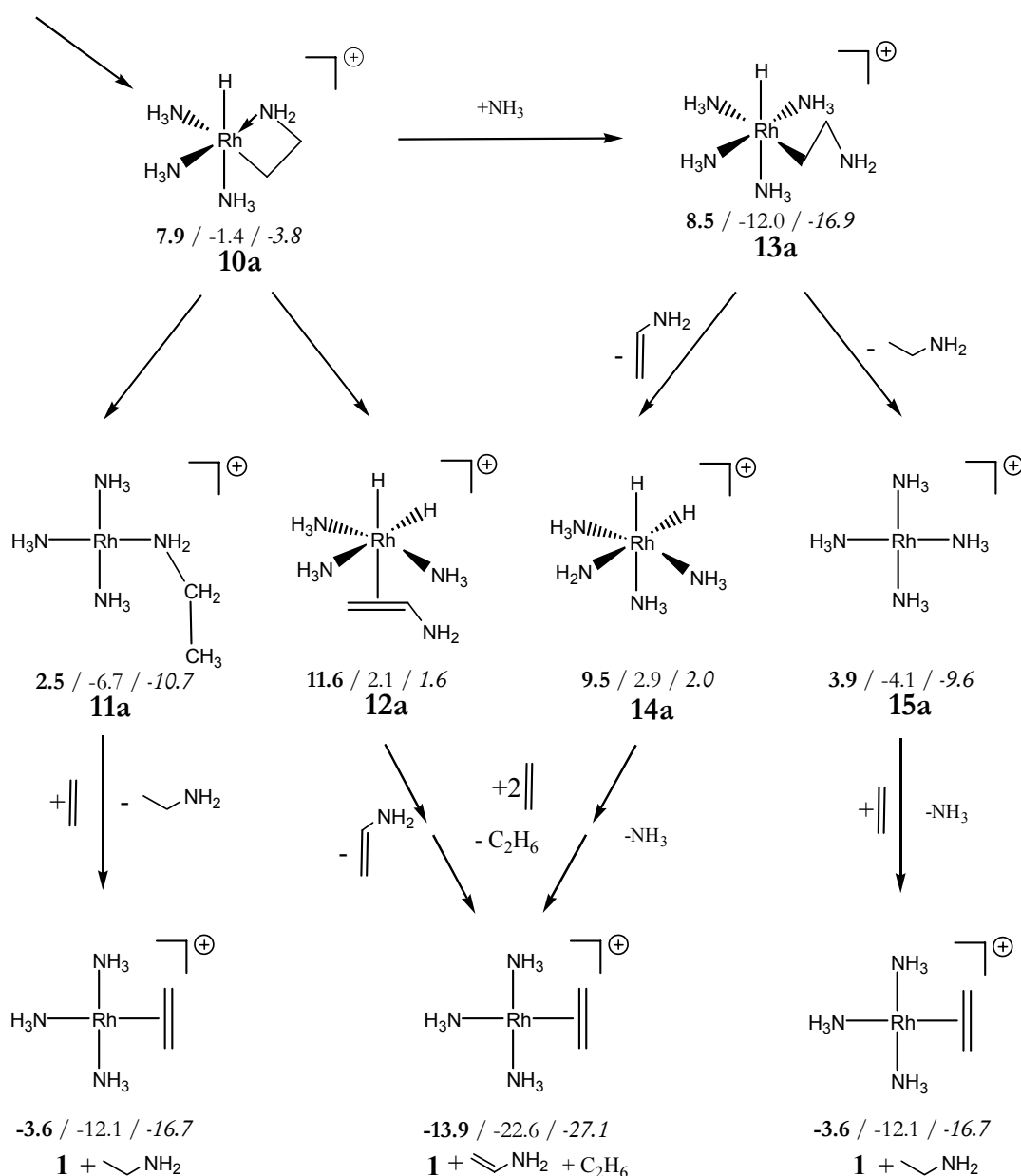


Abbildung 34: Berechnete Geometrie und Energie [kcal/mol] ($\Delta G^\circ/\Delta E+ZPE/\Delta E$) von **10f** bezogen auf **1**+NH₃.



Schema 34: Berechneter thermodynamischer Mechanismus ($\Delta G^\circ / \Delta E + \text{ZPE} / \Delta E$) der Rh-katalysierten Aminierung mit dem Modellkatalysator $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_3]^+$. Von jeder Verbindung ist das jeweils energieniedrigste Isomer mit zugehöriger relativer Energie bezogen auf **1** + NH_3 gezeigt. Alle Energien in kcal/mol.

Komplexe des Typs **10f**. Er berichtet weiter über deutliche Unterschiede in der Reaktionsenergie ΔE der NH_3 -Addition an den aktiven Katalysator: für die kationischen Komplexe der Metalle der Gruppe 10 findet er eine negative



Schema 35: Berechneter thermodynamischer Mechanismus ($\Delta G^\circ/\Delta E + \text{ZPE}/\Delta E$) der Produkteliminierung der Rh-katalysierten Aminierung mit dem Modellkatalysator $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_3]^+$. Von jeder Verbindung ist das jeweils energieniedrigste Isomer mit zugehöriger relativer Energie bezogen auf **1** + NH_3 + eth gezeigt. Alle Energien in kcal/mol.

Reaktionsenergie von -10.5 bis -13.2 kcal/mol, während die Reaktion bei den neutralen Komplexen der Gruppe 9 $+18.9$ bis $+24.6$ kcal/mol kostet. Erklärt wird die unterschiedliche Reaktivität der Gruppe 9 gegenüber der Gruppe 10 mit der unterschiedlichen Ladung der Komplexe: da bei der Addition des Amins der π -Akzeptorligand Ethylen in den starken σ -Donorliganden

Alkylamin überführt wird, sollte diese Transformation bei den kationischen Komplexen der Gruppe 10 günstiger sein als bei den neutralen Komplexen der Gruppe 9. Diese Erklärung greift angesichts der hier präsentierten Ergebnisse möglicherweise etwas zu kurz, da der kationische Komplex **10f** mit einer Reaktionsenergie ΔE von +9.0kcal/mol nur wenig günstiger ist als der strukturell ähnliche, neutrale Komplex $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)]$ von Senn ($\Delta E = +17.3\text{kcal/mol}$).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass nach Betrachtung des thermodynamischen Mechanismus noch eine Reaktionssequenz als Olefinaktivierung, sowie drei Aminaktivierungsrouten als möglicher Ablauf der Katalyse verbleiben. Bei den Eliminierungssequenzen kann keine der diskutierten Reaktionen aus thermodynamischen Gründen ausgeschlossen werden.

4.5. Kinetischer Mechanismus

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die thermodynamische Plausibilität der einzelnen Zwischenstufen der Arbeitshypothese geprüft wurde, werden in diesem Kapitel die Übergangszustände der verbliebenen möglichen Reaktionswege diskutiert. Die Untersuchungen des vorangegangenen Kapitels ergaben, dass unter thermodynamischen Aspekten ein Olefinmechanismus, drei Aminaktivierungssequenzen und vier Eliminierungsschritte nach wie vor plausibel sind. Diese drei Typen von Reaktionssequenzen sollen zunächst in eigenen Abschnitten vorgestellt werden, bevor sie in einem abschließenden Abschnitt zu einem Gesamtbild der Katalyse zusammengefügt werden.

4.5.1. Olefinaktivierung

Die Diskussion des thermodynamischen Mechanismus aus Kapitel 4.4 ergab, dass es maximal einen möglichen Reaktionsweg einer Olefinaktivierung gibt. Grund hierfür ist die vollständige Abwesenheit von β -Ethylammoniumspezies **2**, die das Produkt eines ‚Außenseitenangriffs‘ eines NH_3 auf das koordinierte Ethylen sind. Es verbleibt damit nur der ‚Innenseitenangriff‘, bei dem das Ammoniak das Ethylen von der Metallseite aus angreift und dadurch über einen zyklischen Übergangszustand gleichzeitig eine C-N und eine Rh-H Bindung bildet. Der berechnete Reaktionsweg ist in Abbildung 35 gezeigt. Vergleicht man die Geometriedaten der Minima mit dem Übergangszustand, so erkennt man, dass im Übergangszustand die Rh-C Bindung länger als in

beiden Minima ist, während sowohl die C-C als auch die Rh-N Bindung des *trans*-ständigen Liganden verkürzt ist. Die N-H Bindung des angreifenden Amins hingegen ist im Übergangszustand mit 1.054 Å gegenüber den 1.031 Å des freien Amins praktisch unverändert. Der Übergangszustand könnte daher als partielle Dissoziation des Olefinliganden bezeichnet werden, die dem Ammoniak ausreichend Raum gibt, um sich nach Erreichen des Übergangszustands in die Rh-C Bindung zu inserieren.

Die elektronische Barriere der Reaktion ist mit $\Delta E^\ddagger = 30.6 \text{ kcal/mol}$ recht hoch. Wegen der Vereinigung zweier freier Teilchen ist ΔG° mit 39.0 kcal/mol noch größer. Die elektronische Barriere liegt nur wenig unter der Übergangszustandsenergie der NH_3 -Addition an den neutralen Komplex *cis*-[Rh(Cl)(PH₃)₂(eth)] von $\Delta E^\ddagger = 35.2 \text{ kcal/mol}$, die Senn berechnet [288,289]. Die relativ geringe Differenz verwundert, da es sich bei **1** um einen kationischen Komplex handelt, was allgemein als sehr förderlich für einen Angriff angesehen wird [27,260,288,289,407]. Offenbar liegt der elektronische Anteil, den die Ladung zur Senkung der Aktivierungsbarriere dieses Übergangszustands beiträgt, unter 5 kcal/mol . Die von Senn berechneten [288,289]

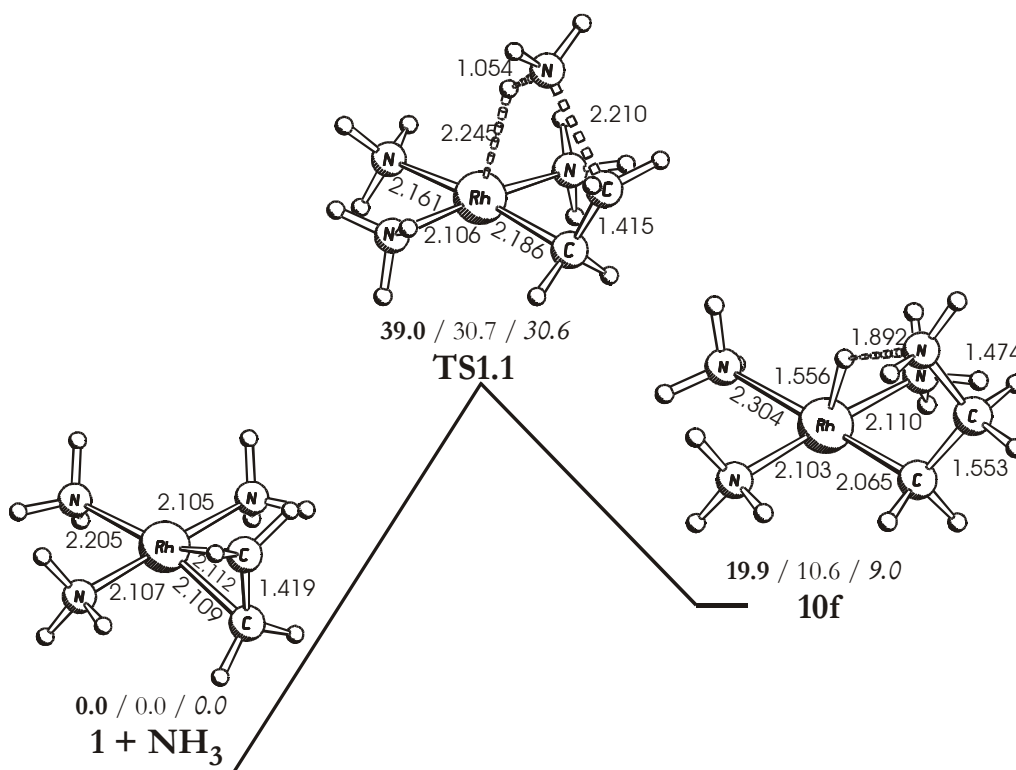


Abbildung 35: Berechneter Reaktionsmechanismus der Olefinaktivierung. Geometriedaten sind in Å, Energiedaten ($\Delta G^\circ/\Delta E + \text{ZPE}/\Delta E$) in kcal/mol angegeben.

extremen Unterschiede in den Aktivierungsbarrieren der NH_3 -Addition an $\text{cis-}[\text{TM}(\text{Cl})(\text{PH}_3)_2(\text{eth})]^{z+}$ zwischen den neutralen Komplexen der Gruppe 9 ($\Delta E^\ddagger = 35.2\text{--}38.5\text{ kcal/mol}$) und den kationischen Komplexen der Gruppe 10 ($\Delta E^\ddagger = 4.1\text{--}5.3\text{ kcal/mol}$) scheinen durch die Ladung allein nicht zu erklären zu sein. Auch die orbitaltheoretische Betrachtung[288,289], dass die Energie des HOMO des NH_3 -Moleküls ($\epsilon_{\text{HOMO}} = -5.4\text{ eV}^{16}$) besser zu den akzeptierenden $\pi^*\text{-d}_{\text{zx}}$ -Orbitalen der kationischen Gruppe 10-Komplexe ($\epsilon_{\text{LUMO}+1} \approx -6.5 \text{ -- } -7\text{ eV}$) als zu denen der neutralen Gruppe 9-Komplexe ($\epsilon_{\text{LUMO}+1} \approx -2.0\text{ eV}$) passen, scheint auf den hier verwendeten Katalysator **1** nicht übertragbar. Mit $\epsilon_{\text{LUMO}+1} \approx -4.8\text{ eV}$ für das $\pi^*\text{-d}_{\text{zx}}$ -Orbital passt dessen Orbitalenergie besser zur HOMO-Energie des NH_3 , als dies bei allen von Senn berechneten Komplexen der Fall ist, und dennoch ist die Aktivierungsbarriere kaum niedriger als diejenigen der neutralen Gruppe 9-Katalysatoren. Möglicherweise liegen die Reaktivitätsunterschiede der Katalysatoren mit den Metallen der Gruppen 9 und 10 in intrinsischen Unterschieden der Metalle, die mit Orbitallagen oder Ladungen nicht vollständig erfasst werden konnten.

4.5.2. Aminaktivierung

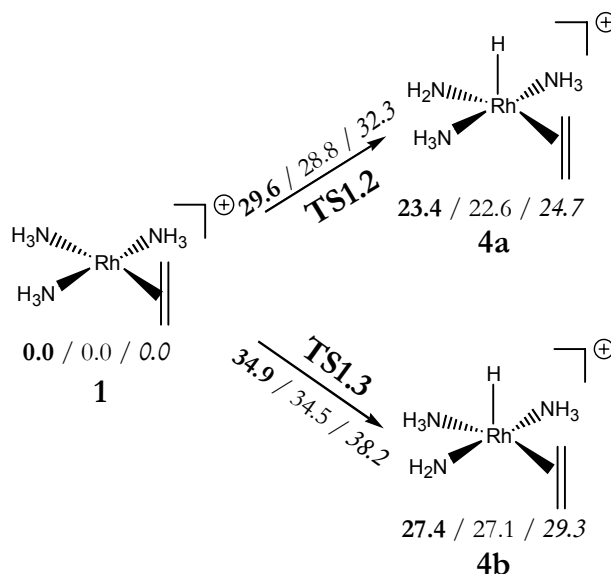
Ein Reaktionsmechanismus nach dem Prinzip der Aminaktivierung beinhaltet die beiden Reaktionsschritte ‚oxidative Addition‘ einer N-H Bindung an das Rh und ‚Olefininsertion‘ des Ethylens in die Rh-Amidbindung. Da eine zweistufige oxidative Addition über einen Deprotonierungs/Reprotonierungsmechanismus wegen der ungünstigen Thermodynamik ausgeschlossen werden kann (Kapitel 4.4), verbleibt nur die intramolekulare oxidative Addition als möglicher Reaktionsweg. Allerdings beinhaltet die Reaktionssequenz von **1** nach **10** neben der oxidativen Addition und der Insertion auch eine Koordination eines weiteren, externen NH_3 -Liganden. Diese Koordination kann an drei Stellen im Mechanismus stattfinden: vor der oxidativen Addition (Sequenz **1-0-8-...**), vor der Olefininsertion (Sequenz **1-4-8-...**) oder nach der Olefininsertion (Sequenz **1-4-6-10**). Im ersten Fall findet die oxidative Addition an einer fünffach-kordinierten Spezies statt. Die Olefininsertion erfolgt dann unmittelbar im Anschluss aus der entstandenen oktaedrisch koordinierten Rh(III)-Spezies. Bei den beiden anderen Sequenzen findet die oxidative Addition an der vierfach-kordinierten Spezies **1** statt; sie unterscheiden sich lediglich darin, ob die Olefininsertion an einer fünffach- oder sechsfach-kordinierten Hydridoamido-Rh(III)-Spezies abläuft.

¹⁶ eigene Berechnung unter Verwendung des BP86-Funktional mit der SVP Basis

Oxidative Addition der N-H Bindung

Im quadratisch-planaren Komplexe **1** gibt es zum Ethylen *cis*-ständig und *trans*-ständig angeordnete NH₃-Gruppen. Beide können eine oxidative N-H Addition eingehen. Folglich existieren zwei Übergangszustände, die in Schema 36 energetisch und in Abbildung 36 geometrisch charakterisiert sind. Die Energieunterschiede zwischen den Minima **4a** und **4b** sind mit $\Delta\Delta G^\circ = 4\text{kcal/mol}$ relativ klein, wobei das Isomer **4a** mit *trans*-ständiger Anordnung von Amid- und Ethylenligand etwas günstiger ist. Die Übergangszustände folgen energetisch dem Trend der Minima, wobei ihre Differenz mit $\Delta\Delta G^\circ\# = 5.5\text{kcal/mol}$ etwas größer ist. Sie liegen mit $\Delta G^\circ\# = 29.6\text{kcal/mol}$ bzw. 34.9kcal/mol noch in dem Bereich, der für eine Katalyse erreichbar ist.

Bei der oxidativen Addition der N-H Bindung an einer fünffach-kooordinierten trigonal-bipyramidalen Struktur wird sich der neue Hydridligand stets in der equatorialen Ebene der ehemaligen Bipyramide anordnen. Im Komplex **0** gibt es zwei unterschiedliche Positionen in der Equatorialen, in die sich das Hydrid einschieben könnte: zwischen den beiden NH₃-Gruppen oder zwischen dem Ethylen und einer NH₃-Gruppe. Es gibt ferner zwei unterschiedliche Sorten von Ammoniakliganden, nämlich diejenigen in der axialen und in der equatorialen Position. Folglich sind auch $2 \times 2 = 4$ Reaktionsmechanismen möglich. Von den vier möglichen Übergangszuständen konnten drei lokalisiert werden; bei der Suche nach dem letzten Übergangszustand wurde stets die Dissoziation des Ethylenliganden beobachtet. Die Ergebnisse der Übergangszustandssuchen sind in Schema 37 dargestellt.



Schema 36: Übergangszustände der oxidativen N-H Addition an der vierfach-kooordinierten Spezies $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_3]^+$. Energien ($\Delta G^\circ / \Delta E + \text{ZPE} / \Delta E$) in kcal/mol bezogen auf **1**.

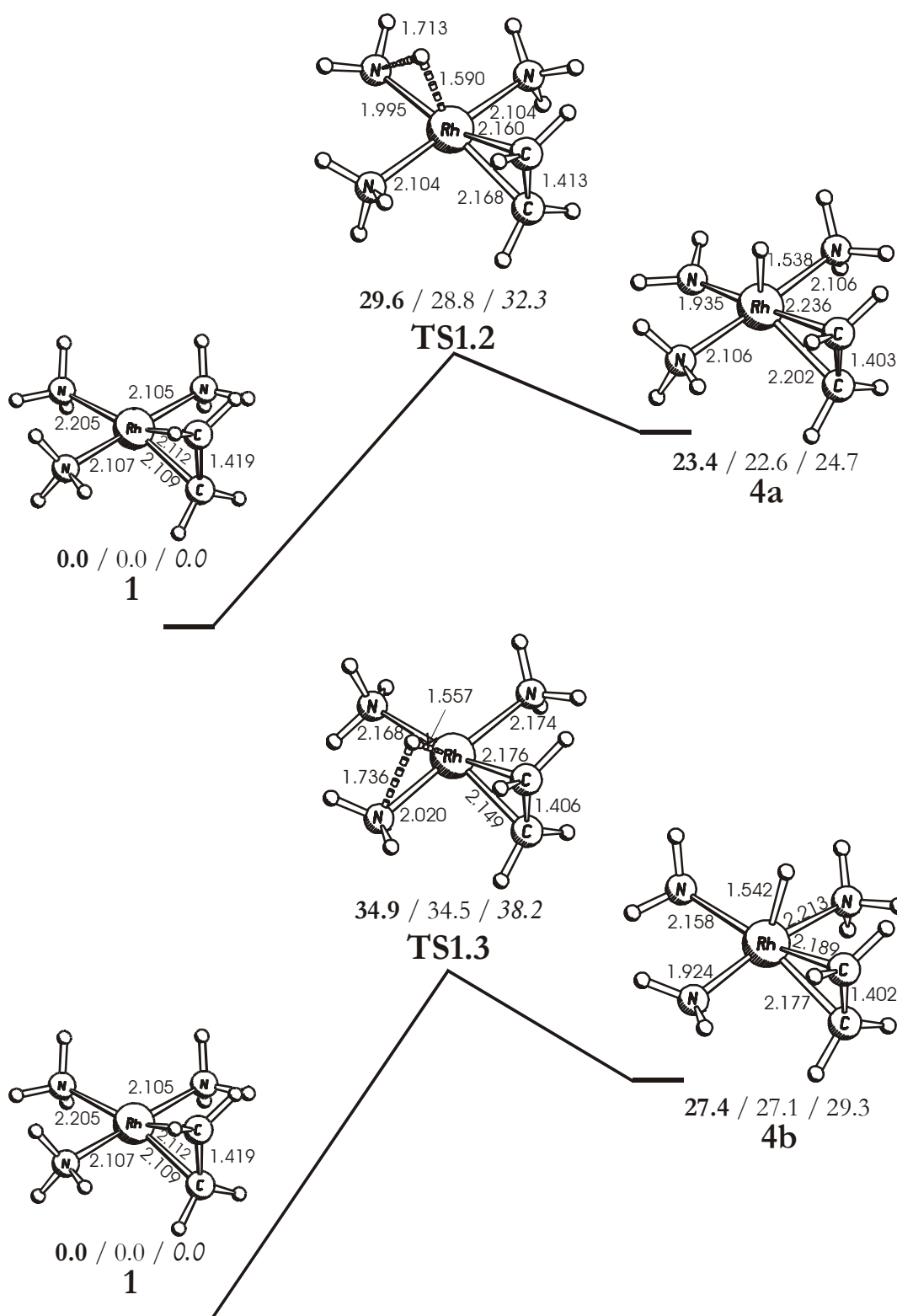
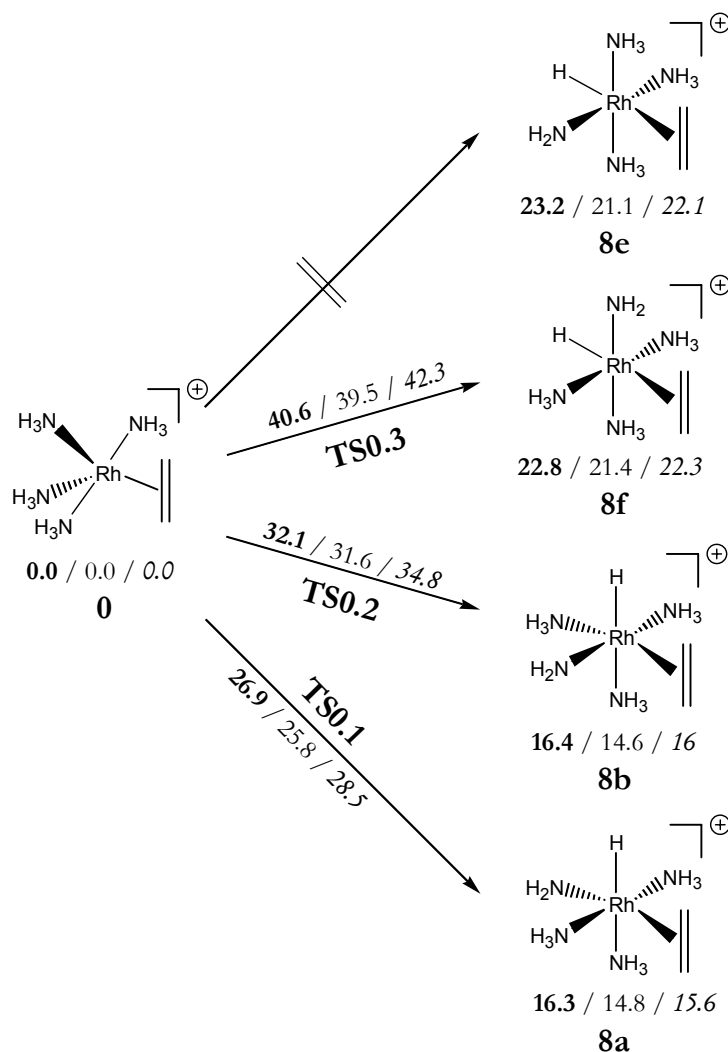


Abbildung 36: Berechneter Mechanismus der oxidativen N-H Addition eines koordinierten NH_3 . Geometriedaten der kationischen Komplexe in Å, Energien ($\Delta G^\circ / \Delta E + \text{ZPE} / \Delta E$) in kcal/mol bezogen auf **1**.



Schema 37: Übergangszustände der oxidativen N-H Addition an der fünffach-kordinierten Spezies $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_4]^+$. Energien ($\Delta G^\circ / \Delta E + \text{ZPE} / \Delta E$) in kcal/mol bezogen auf **0**.

Die Produkte der oxidativen Addition gliedern sich energetisch in zwei Gruppen, die sich in der relativen Anordnung von Hydrid und Olefin unterscheiden: die Gruppe der oktaedrischen Rh(III)-Komplexe mit Hydrid und Olefin in *cis*-ständiger Anordnung ist mit einer Reaktionsenergie von rund 16kcal/mol etwa 7kcal/mol stabiler als diejenige mit *trans*-ständiger Anordnung. Der thermodynamische Vorteil der *cis*-ständigen Spezies zeigt sich auch bei den Übergangszuständen: der Einschub des Hydrids in der Equatorialebene zwischen Olefin und NH_3 zu einem *cis*-ständigen Komplex liegt um 7-14kcal/mol unter der Barriere zum *trans*-ständigen Komplex. Dabei ist die Barriere der oxidativen Addition aus einem equatorialen NH_3 um

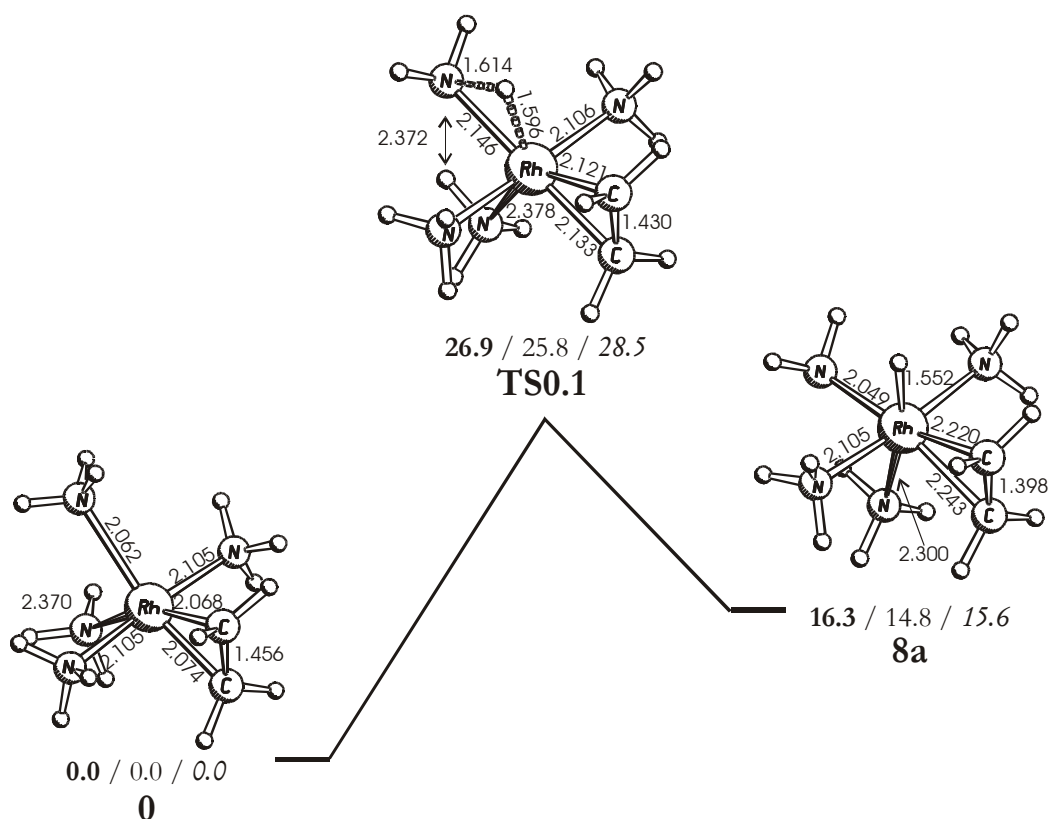


Abbildung 37: Berechneter Mechanismus der energetisch günstigsten N-H oxidativen Addition an die fünffach-kordinierte Spezies **0**. Geometriedaten der kationischen Komplexe in Å, Energiedaten ($\Delta G^\circ / \Delta E + \text{ZPE} / \Delta E$) in kcal/mol bezogen auf **0**.

5.2kcal/mol günstiger als aus einem axialen. Auch beim Einschub des Hydrids zwischen den beiden Aminliganden ist die oxidative Addition aus der equatorialen Position ‚begünstigt‘, da eine Addition aus der axialen Position stets zur Dissoziation des Ethylens führt. Insgesamt sind die Barrieren der N-H Addition mit rund 27-41kcal/mol relativ hoch, so dass nur die beiden günstigsten Übergangszustände **TS0.1** bzw. **TS0.2** mit $\Delta G^\circ = 26.9$ kcal/mol bzw. $\Delta G^\circ = 32.1$ kcal/mol die Chance besitzen, an einer Katalyse teilzunehmen. Sie vergleichen sich sehr gut mit den beiden Übergangszuständen **TS1.1** und **TS1.2** aus der vierfach-kordinierten Spezies, die mit $\Delta G^\circ = 29.6$ kcal/mol bzw. $\Delta G^\circ = 34.9$ kcal/mol jeweils knapp 3kcal/mol energiereicher sind. Der niedrigere der beiden Übergangszustände **TS0.1** ist beispielhaft in Abbildung 37 gezeigt.

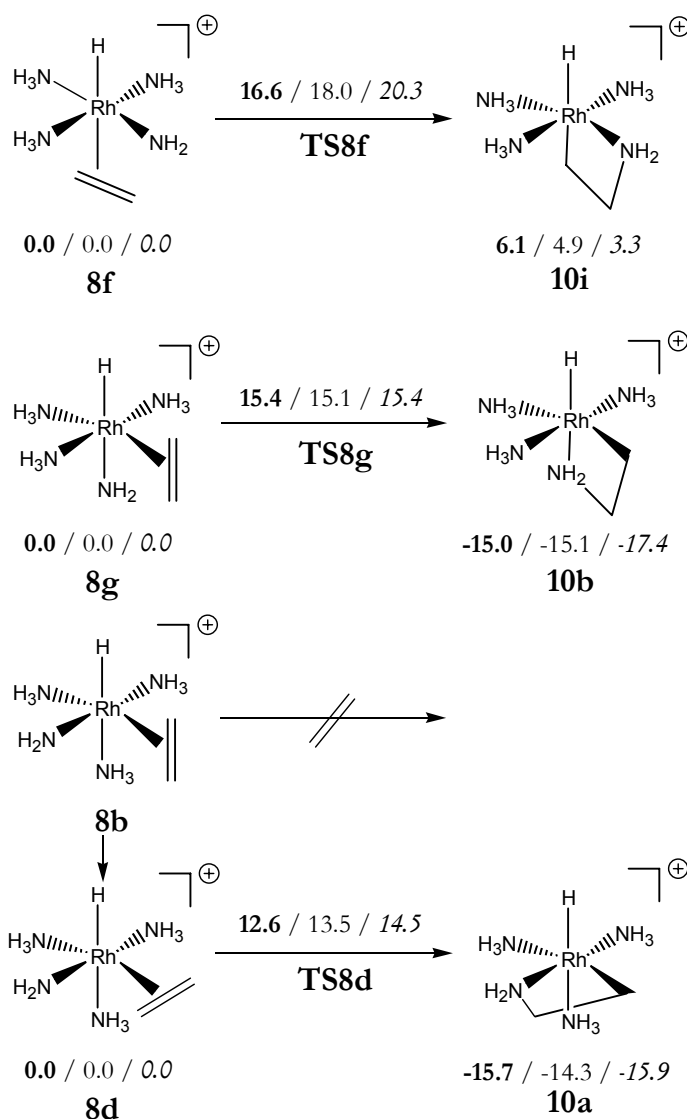
Im Gegensatz zu den bestens untersuchten oxidativen Additionen von C-C, C-H oder H-H Bindungen an Übergangsmetalle[129] ist über oxidative N-H Additionen vergleichsweise wenig bekannt. Neben Arbeiten zur Addition an nackten Übergangsmetallatomen von Siegbahn[408,409] sind vor allem die

Arbeiten von Musaev und Morokuma[200,403], sowie die Arbeit von Senn[288] und von Macgregor[410] zu nennen. Musaev und Morokuma finden in ihrer MP2-Studie zur oxidativen Addition von NH_3 an $[\text{Rh}(\text{Cp})(\text{CO})]$ eine Aktivierungsbarriere ΔE^\ddagger von 41.9 kcal/mol bezogen auf das um 36.8 kcal/mol stabilisierte $[\text{Rh}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{NH}_3)]$ -Addukt. Senn berechnet für die N-H oxidative Addition in *cis*- $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PH}_3)_2(\text{NH}_3)]$ eine Barriere ΔE^\ddagger von 27.0 kcal/mol. Die umfangreichste Studie stammt von Macgregor. Er berechnet die Barrieren $\Delta E^\ddagger + \text{ZPE}$ für die oxidative Addition in *trans*- $[\text{TM}(\text{PH}_3)_2(\text{X})(\text{NH}_3)]$ (TM=Rh,Ir) von 40.3 bzw. 16.3 kcal/mol für X=Cl und TM=Rh bzw. Ir und 22.6 bzw. 17.3 kcal/mol für X=H.

Olefininsertion

Die Insertion des Olefins in die Rh-Amidbindung kann im Rahmen der Rh-katalysierten Aminierung sowohl an fünffach-, als auch an sechsfach-koodinierten Rh(III)-Spezies ablaufen. Da bei Vernachlässigung von Rotameren neun fünffach- und vier sechsfach-koodinierte Isomere denkbar sind, ist auch die Anzahl möglicher Übergangszustände entsprechend erhöht. Bei den sechsfach-koodinierten Komplexen **8** können die Isomere mit einer gegenüberliegenden Anordnung von Amid und Olefin aus prinzipiellen Gründen keine Olefininsertion eingehen, so dass nur die Rotamere dreier sechsfach-koodinierter Isomere zu betrachten sind. Ausgehend von jedem Isomer wurde mindestens eine Übergangszustandssuche durchgeführt. Die erhaltenen drei Reaktionen sind in Schema 38 aufgeführt und in Abbildung 38 geometrisch näher charakterisiert. Auffällig ist, dass nur die Rotamere reagieren, bei denen die Kohlenstoffatome des Olefins, das Rh und der Amidstickstoff in einer Ebene liegen, weshalb beispielsweise **8b** keine Olefininsertion zeigt, sondern unter Olefinrotation zu **8d** reagiert.

Zur Geometrieoptimierung der fünffach-koodinierten Komplexen **4** wurden von sämtlichen quadratisch-pyramidalen Startstrukturen mit axialem Hydrid oder Amid und sämtlichen trigonal-bipyramidalen Geometrien mit axialem Hydrid und equatorialem Olefin gestartet. Dennoch wurden nur fünf unterschiedliche Isomere als Minima lokalisiert. Alle Minima besitzen quadratisch pyramidale Struktur. Es konnten keine Isomere mit axialem NH_3 oder einer *trans*-ständigen Anordnung von Hydrid und Amid gefunden werden. Ausgehend von jedem der fünf Isomere wurde mindestens eine Übergangszustandssuche durchgeführt. Die erhaltenen Reaktionen sind in Schema 39 aufgeführt, die drei wichtigsten Reaktionen sind in Abbildung 39 mit den wichtigsten Geometriedaten gezeigt. Zu Isomer **4f** konnte kein



Schema 38: Berechnete Olefininsertion an sechsfach-koordinierten Spezies. Energien ($\Delta G^\circ / \Delta E + \text{ZPE} / \Delta E$) der Übergangszustände und der Produkte in kcal/mol bezogen auf das jeweilige Edukt.

Übergangszustand gefunden werden, da kein entsprechendes Produktisomer lokalisiert werden konnte.

Vergleicht man die Reaktionen aus Schema 38 und Schema 39, so fällt auf, dass alle Reaktionen teilweise sogar stark exotherm sind. Die Barrieren der sechsfach-kordinierten Edukte liegen mit $\Delta G^{\circ\#}$ von 12.6-16.6kcal/mol relativ nahe beieinander, während die Barrieren der fünffach-kordinierten Verbindungen mit 12.7-30.0kcal/mol deutlich stärker streuen. Betrachtet man hingegen die Barrieren der Rückreaktion, so liegen alle Barrieren im relativ

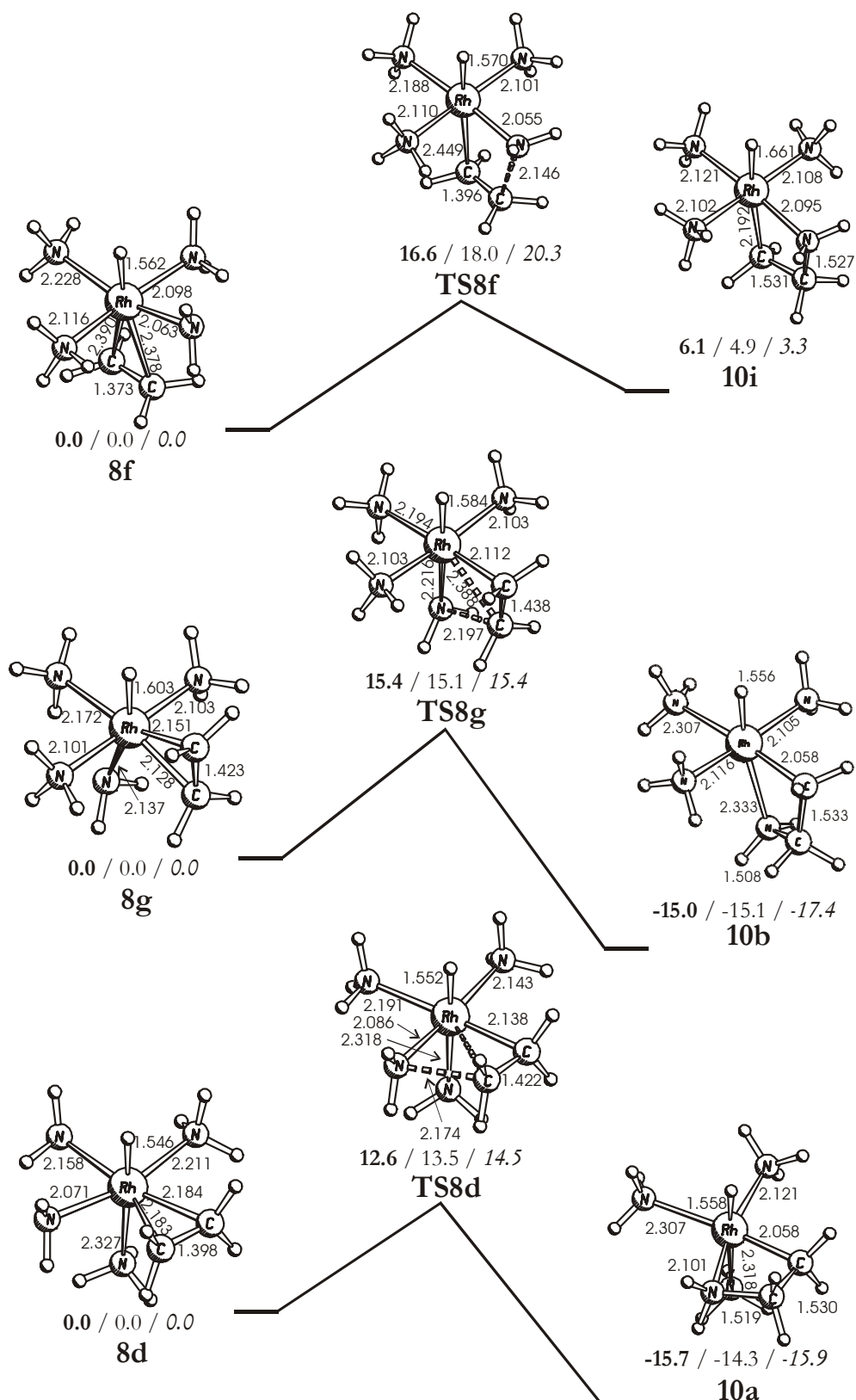
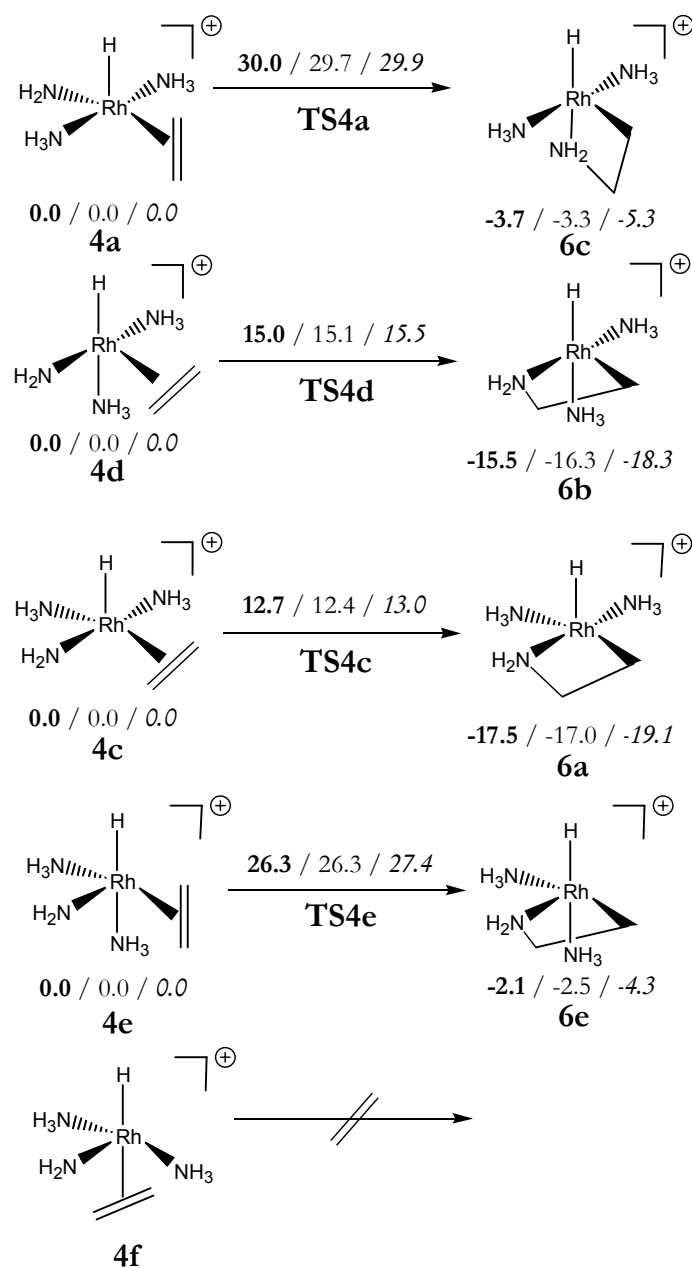


Abbildung 38: Berechneter Mechanismus der Olefininsertion an sechsfach koordinierten Spezies. Geometriedaten der kationischen Komplexe in Å, Energien ($\Delta G^\circ/\Delta E+ZPE/\Delta E$) in kcal/mol bezogen auf das jeweilige Edukt.



Schema 39: Berechnete Olefininsertion an fünffach-koordinierten Spezies. Energien ($\Delta G^\circ / \Delta E + ZPE / \Delta E$) der Übergangszustände und der Produkte in kcal/mol bezogen auf das jeweilige Edukt.

engen Bereich von $\Delta G^{\circ\#} = 28.3 \text{ kcal/mol}$ ($10a \rightarrow 8d$) bis $\Delta G^{\circ\#} = 33.7$ ($6c \rightarrow 4a$). Offenbar wird die Höhe des Übergangszustands wesentlich durch die Energie des Produkts bestimmt: je niedriger das Produkt liegt, d.h. je exothermer die Reaktion ist, desto geringer ist die Barriere.

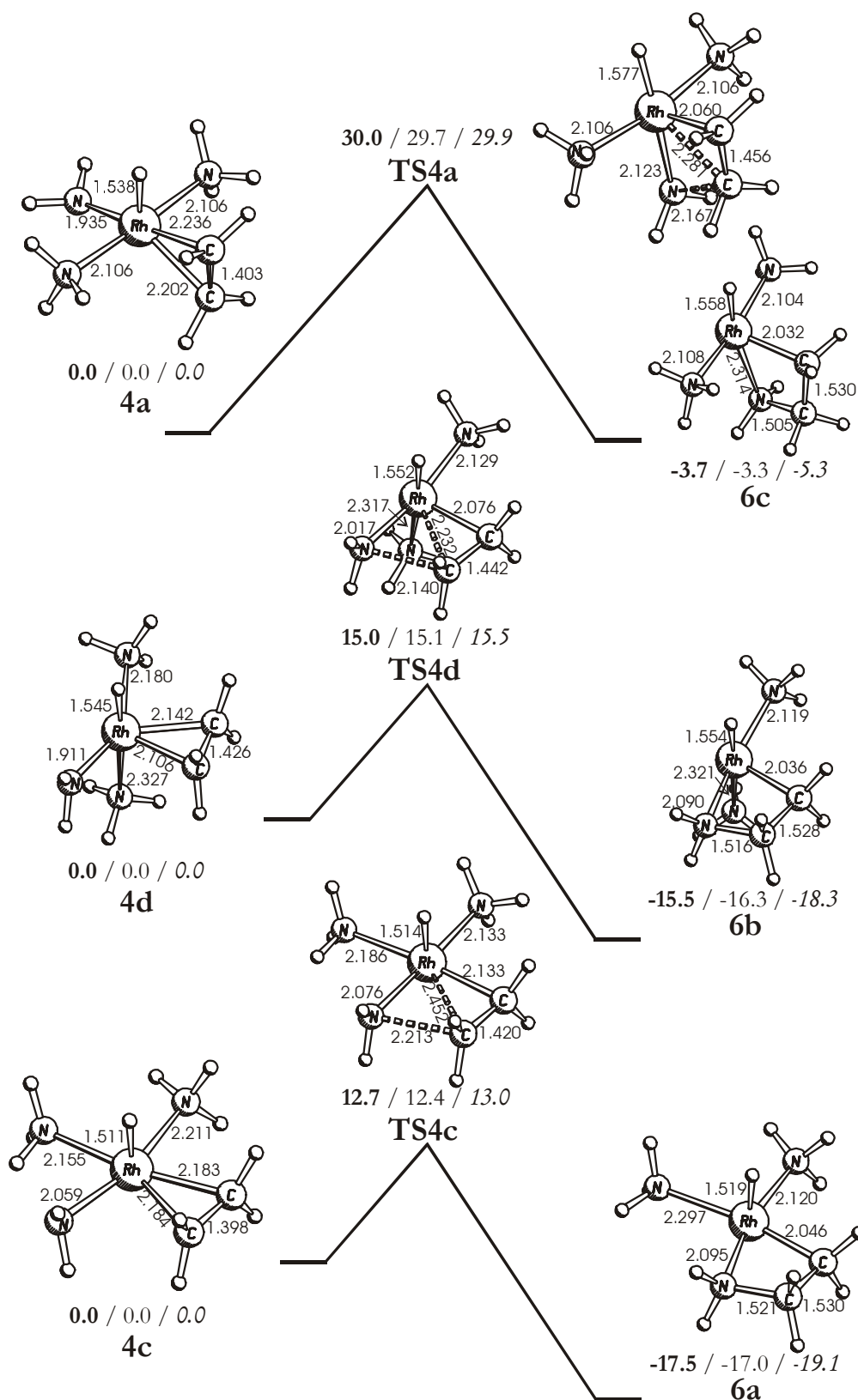


Abbildung 39: Berechneter Mechanismus der energetisch günstigsten Olefininsertion an fünffach koordinierten Spezies. Geometriedaten der kationischen Komplexe in Å, Energiedaten ($\Delta G^\circ/\Delta E+\text{ZPE}/\Delta E$) in kcal/mol bezogen auf das jeweilige Edukt.

Betrachtet man die Übergangszustände von der Eduktseite, so sind die niedrigsten Barrieren der Gruppen der vierfach- und der fünffach-kooordinierten Komplexe mit $\Delta G^{\circ\ddagger}=12.6$ bzw. $\Delta G^{\circ\ddagger}=12.7\text{kcal/mol}$ für **TS8d** bzw. **TS4c** praktisch gleich. Die beiden reagierenden Komplexe **8d** und **4c** besitzen eine faciale Anordnung von Amid, Olefin und Hydrid und unterscheiden sich nur in der An- bzw. Abwesenheit eines NH_3 -Liganden trans zum Hydrid. Offenbar hat dieser Unterschied des facial zum Reaktionsgeschehen angeordneten NH_3 -Liganden keinen Einfluss auf die Barriere. Ähnliches gilt elektronisch auch für einen trans zum Ethylen angeordneten NH_3 -Liganden (vgl. **TS8d** ($\Delta E^{\ddagger}=14.5\text{kcal/mol}$) mit *trans*- NH_3 vs. **TS4d** ($\Delta E^{\ddagger}=15.5\text{kcal/mol}$)), während ein *trans*-ständig angeordneter Hydridligand elektronisch von Nachteil ist (**TS8f**, $\Delta E^{\ddagger}=20.3\text{kcal/mol}$). Für den Amidliganden ist es genau umgekehrt. Hier besitzen die Isomere mit *trans*- NH_3 und *trans*-Hydrid ähnliche Barrieren (**TS8g**, **TS8d**), während eine Ligandlücke in *trans*-Position schädlich ist (**TS4e**).

Während Olefininsertionen in TM-H und TM-C Bindungen gerade im Zuge von Olefinpolymerisationen, Hydroformylierungs- oder C-H Aktivierungskatalysatoren sehr intensiv untersucht worden sind[129,403,405], konnte zur Insertion in eine TM-N Bindung nur eine Arbeit identifiziert werden: Senn untersuchte in seiner Promotion[288] die Olefininsertion in die Ir-Amidbindung nebenstehender Komplexe, von denen Komplex **(a)** auch als Modellsystem für den Mechanismus der Ir-katalysierten Hydroaminierung von Norbornen nach Casalnuovo, Calabrese und Milstein[203] aufgefasst werden kann. Der Übergangszustand liegt nur 1.5kcal/mol unter dem niedrigsten in dieser Arbeit berechneten Übergangszustand **TS4c** und auch der der Struktur **(a)** analoge Komplex **8d** besitzt einen Übergangszustand, der mit 14.5kcal/mol elektronisch nur geringfügig über demjenigen von **(a)** liegt.

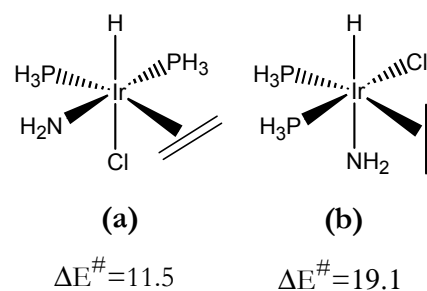
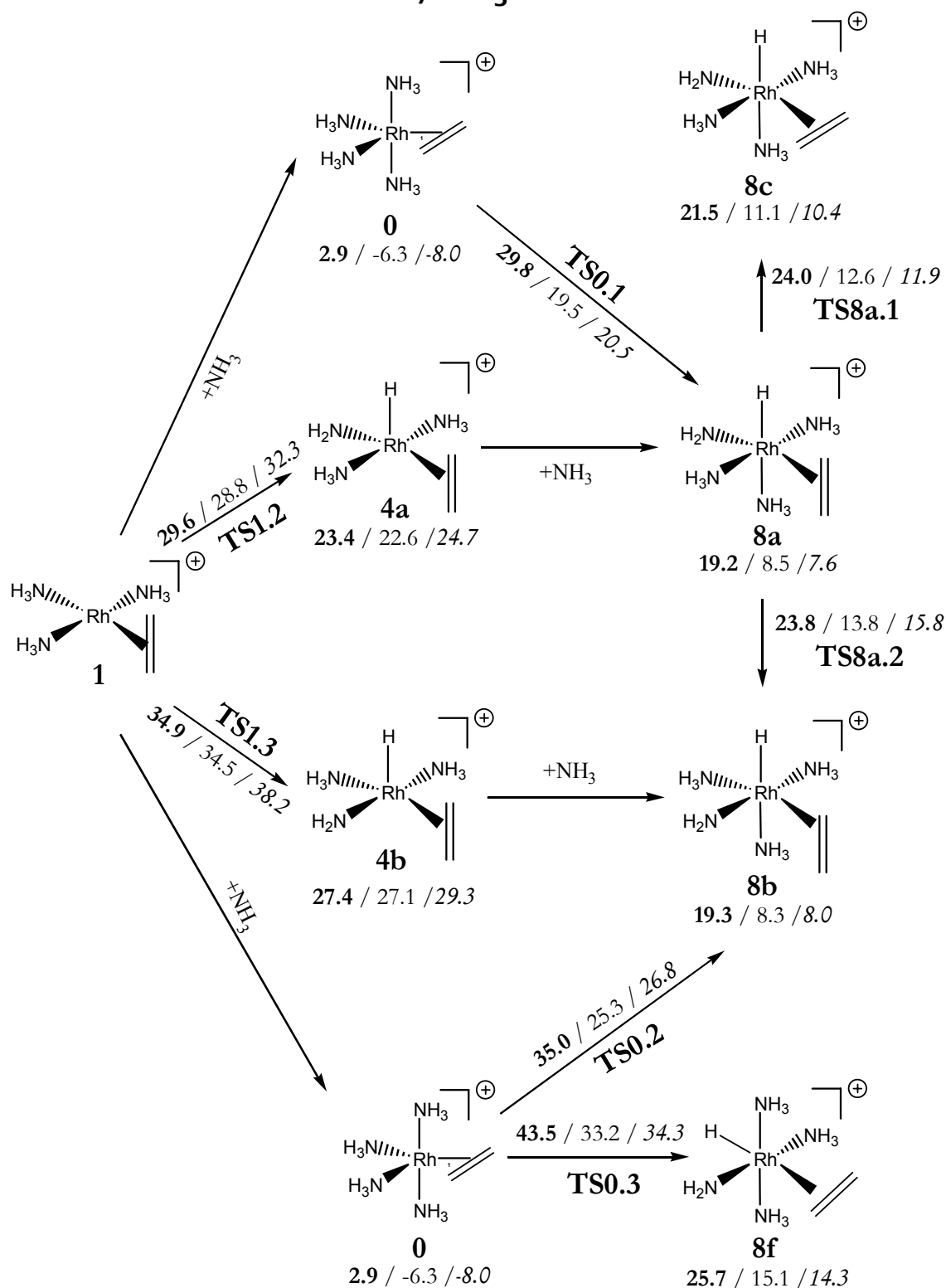


Abbildung 40: Edukte und berechnete elektronische Übergangszustände [kcal/mol] der Olefininsertion in die Rh-Amidbindung nach Senn[288].

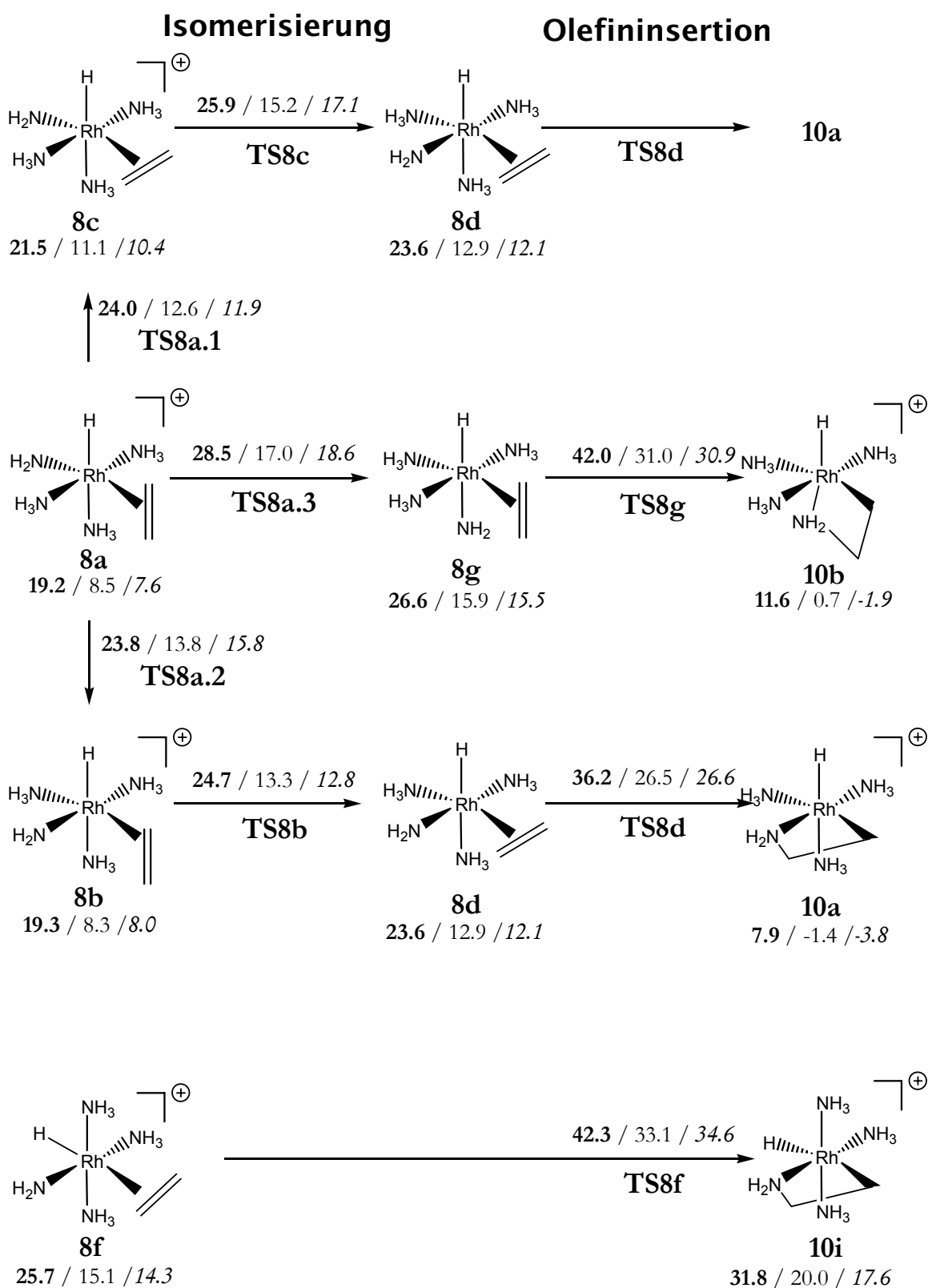
Aminaktivierung im Überblick

In den letzten beiden Abschnitten wurden die Elementarschritte ‚oxidative N-H Addition‘ und ‚Olefininsertion‘ separat behandelt. Die Energien der Übergangszustände wurden einzeln bezogen auf das jeweilige Edukt der Reaktion vorgestellt und die Auswirkungen unterschiedlicher Anordnungen auf die Barriere wurden diskutiert. Nun besteht eine Katalyse in der Regel aus einer Sequenz von Reaktionen, die obendrein oft über weite Strecken reversibel sind. Die Bedeutung eines Übergangszustands für eine Katalyse hängt damit nicht nur von seiner Höhe bezogen auf das reagierende Minimum sondern auch entscheidend von der relativen Energie des Minimums sowie den vorangegangenen Übergangszuständen ab. Um entscheiden zu können, welche Zwischenprodukte und Übergangszustände durchlaufen werden, ist es daher notwendig, die Reaktionssequenz als Ganzes zu untersuchen. Für den Reaktionsweg über eine Aminaktivierung ist die Reaktionssequenz bis zum Zwischenprodukt **10** in den folgenden Schemata zusammengestellt. Abweichend von den vorangegangenen Schemata wurden alle Energien auf den energetisch niedrigsten Punkt des Katalysezyklus, den aktiven Katalysator **1**+NH₃+eth, bezogen. Diese Betrachtungsweise ist gerechtfertigt, da die Reaktion von **1** nach **10** leicht endotherm und damit auch vollständig reversibel ist. Aus Gründen der Übersicht wurden bei der Darstellung die Reaktionswege über die Olefininsertion an fünffach-koordinierten Spezies in Schema 41 aufgeführt, während die Wege mit Olefininsertion an sechsfach-koordinierten Spezies in Schema 40 zu finden sind. In den Schemata sind sämtliche in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Reaktionen angegeben und durch die notwendigen Übergangszustände für die Umwandlung verschiedener Isomere von **4** bzw. **8** ergänzt. Bei den Übergangszuständen der Umwandlung handelt es sich entweder um Rotationen des Olefins (z.B. **TS8a.1** oder **TS8b**) oder um eine Wanderung des Amidliganden, die bei diesen Komplexen als intramolekulare Protonenwanderung zwischen dem Amid und einem benachbarten Amin erfolgt (z.B. **TS8a.2** oder **TS8c**). Die Barrieren solcher Reaktionen liegen unter 5kcal/mol bezogen auf das energiereichere Isomer und sind damit deutlich kleiner als die Barriere der Folgereaktion (Olefininsertion) oder der Rückreaktion (N-H reduktive Eliminierung).

Aus den Reaktionssequenzen aus Schema 40 und Schema 41 ist ersichtlich, dass für fast alle berechneten Reaktionswege die Barriere der Olefininsertion den höchsten Punkt der Sequenz bildet; nur für die energetisch sehr

oxidative Addition / NH₃-Addition

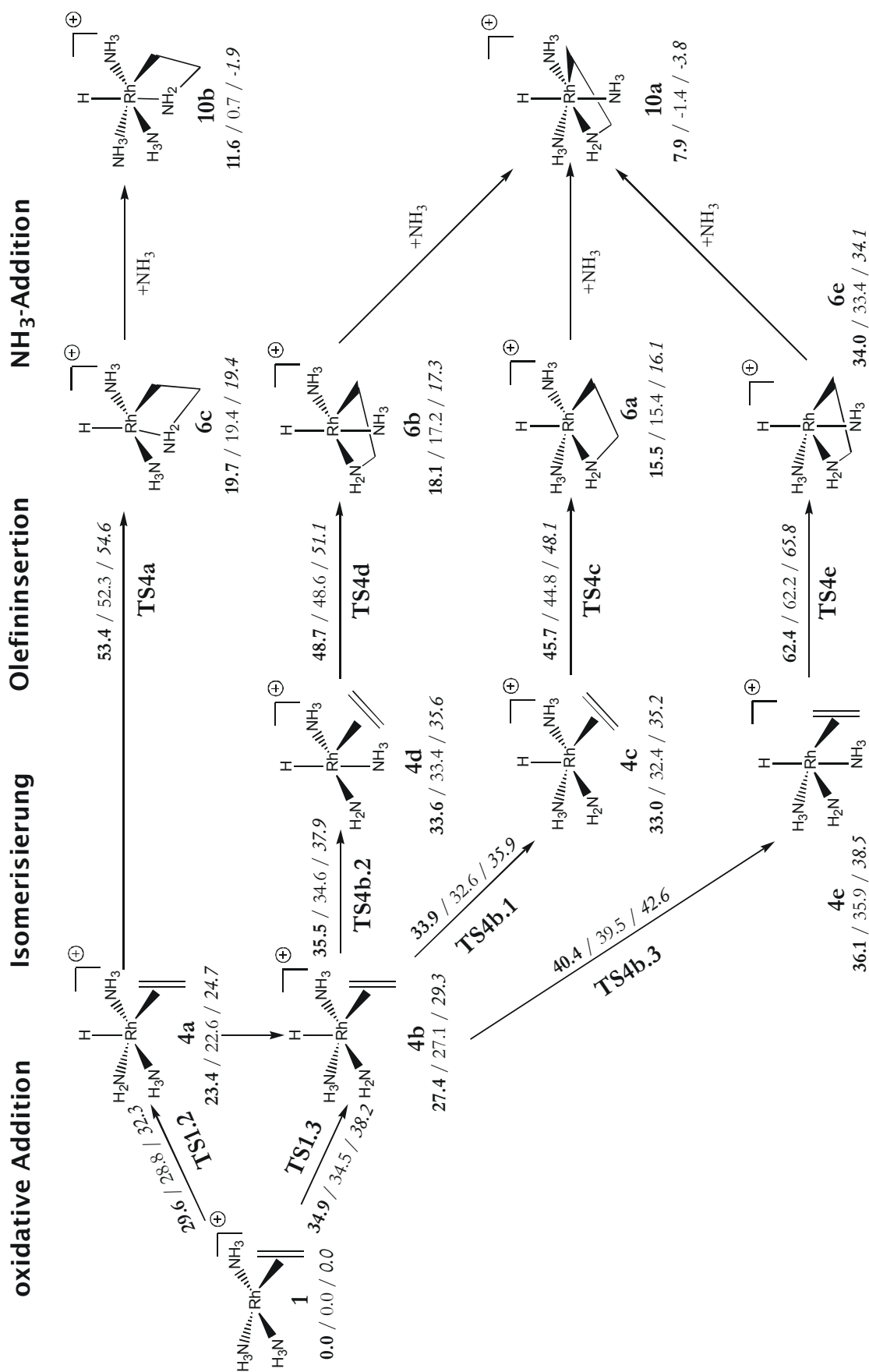
Schema 40: Mögliche Reaktionswege und Barrieren ($\Delta G^\circ/\Delta E+\text{ZPE}/\Delta E$) der Aminaktivierung mit einer C-N Bindungsknüpfung an einer sechsfach-koordinierten Spezies. Alle Barrieren in kcal/mol bezogen auf **1**+NH₃+eth.



Schema 40 (cont).

ungünstige Sequenz **1-0-8f-10i** ist die oxidative N-H Addition der energetisch aufwendigste Schritt. Für die oxidative N-H Addition ist es kinetisch unerheblich, ob sie an einer vierfach- oder fünffach-koodinierten Spezies stattfindet: die Barrieren der Sequenzen über die vierfach- bzw. fünffach-koodinierten Spezies sind bei gleichem Endprodukt bezüglich der freien Enthalpie ΔG° unter Standardbedingungen praktisch gleich, obwohl sich die Barrieren der Reaktionsenergie ΔE deutlich unterscheiden. Der Grund hierfür liegt in der entropischen Benachteiligung des fünffach-koodinierten Zwischenprodukts **0**. Da **0** das Edukt der oxidativen Addition über diese Stufe ist, wird dadurch auch der Übergangszustand entropisch benachteiligt, was die Abweichung zwischen ΔG° und ΔE der Übergangszustände **TS0** erklärt. Bei der oxidativen Addition an vierfach-koodinierten Spezies hingegen findet die Koordination des NH_3 erst nach dem Übergangszustand statt. Diese Übergangszustände sind damit von entropischen Einflüssen weitgehend unabhängig. Bei den geschwindigkeitsbestimmenden Olefininsertionen zeigt sich, dass die entropische Benachteiligung durch die Koordination des NH_3 deutlich kleiner als der daraus resultierende Gewinn an elektronischer Energie ist: die Barrieren der Olefininsertion an sechsfach-koodinierten Spezies liegen bezogen auf **1**+Ethylen+ NH_3 durchweg unter den Barrieren der fünffach-koodinierten Spezies, obwohl sich die Barrieren für den Insertionsschritt allein zwischen den beiden Gruppen kaum unterscheiden (Schema 40 und Schema 41). Die Präferenz der Reaktionssequenzen über sechsfach-koodinierte Komplexe liegt vielmehr an der starken Stabilisierung der sechsfach-koodinierten Spezies **8** verglichen mit den fünffach-koodinierten Spezies **4**.

Bezogen auf die freie Enthalpie ΔG° ist die Sequenz **1-4a-8a-8b-8d-10a** der energetisch günstigste Reaktionsweg; ein praktisch energiegelicher Weg für die ersten Schritte ist die Abfolge **1-0-8a**. In beiden Fällen ist die Olefininsertion (**TS8d**) mit $\Delta G^\circ = 36.2 \text{ kcal/mol}$ der energetisch höchste Punkt entlang des Pfades. Beide Pfade benötigen einen ‚Positionswechsel‘ des Amidliganden innerhalb der oktaedrisch koodinierten Komplexe **8**. Dieser ‚Positionswechsel‘ ist bei dem gewählten Modellsystem durch eine einfache Protonenübertragung von einem *cis*-ständig koodinierten Ammoniak auf das Amid unter geringem Aufwand zu bewältigen. Befinden sich dort jedoch andere Liganden (z.B. PPh_3), so wird dieser Positionswechsel energetisch sehr viel aufwändiger. Für solche Fälle steht der alternative Reaktionsweg **1-4b-8b-8d-10a** bzw. **1-0-8b-8d-10a** bereit, der bei gleichem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine alternative oxidative Additionsreaktion verwendet.



Schema 41: Mögliche Reaktionswege und Barrieren ($\Delta G^\circ / \Delta E + ZPE / \Delta E$) der Aminaktivierung mit einer C-N Bindungsknüpfung an einer fünffach-koordinierten Spezies. Alle Barrieren in kcal/mol bezogen auf **1**+NH₃+eth.

4.5.3. Produkteliminierung

Die Eliminierungsreaktion entscheidet, welches Produkt bei der Katalyse entsteht. Als Alternativen sind die reduktive C-H Eliminierung und die β -Hydrideliminierung denkbar. Erstere würde das Hydroaminierungsprodukt, letztere das Produkt der oxidativen Aminierung erzeugen. In der Arbeitshypothese werden beide Varianten jeweils als konkurrierende Reaktionen ausgehend von den Spezies **10** und **13** angenommen. **10** und **13** unterscheiden sich darin, dass Spezies **13** einen weiteren externen Ammoniakliganden zur Komplettierung der oktaedrischen Koordination des Rh-Zentrums aufgenommen hat, während bei **10** die Koordinationslücke in der Regel intramolekular durch die Aminofunktion des Aminoethyl-Liganden geschlossen ist.

Von der Spezies **10** sind vier Isomere mit unterschiedlicher Anordnung der Liganden um das Metallzentrum möglich. Von diesen vier Isomeren wurden insgesamt elf Rotamere als Minima erhalten. Die Geometriedaten und relativen Energien der Minima sind im Anhang zusammengefasst. Die Rotamere unterscheiden sich in der unterschiedlichen Anordnung des β -Aminoethyl-Liganden: mal ist die Aminofunktion unkoordiniert, mal ist sie am Rh-Zentrum koordiniert und mal bildet sie eine Wasserstoffbrücke zu einer *cis*-ständigen NH_3 -Gruppe. Für die faciale Anordnung von Koordinationslücke, Hydrid- und Alkyliliganden sind in Abbildung 41 einige unterschiedliche Einstellungen des β -Aminoethyl-Liganden gezeigt. Man erkennt, dass die Koordination der Aminofunktion einen erheblichen Einfluss auf die relative Energie des Minimums hat: so stabilisiert die Koordination an das Rh-Zentrum den Komplex elektronisch um 14.9kcal/mol, und auch die H-Brücke zu einem *cis*-ständigen NH_3 -Liganden bringt rund 11kcal/mol Energiegewinn. Nur die Wasserstoffbrücke zum Hydridliganden ist mit 4kcal/mol elektronisch recht schwach ausgeprägt. Dieser starke Drang zur Stabilisierung durch Ausbildung intramolekularer H-Brücken ist teilweise ein Artefakt der Methode und des Modellsystems: durch die Berechnung in der Gasphase wird die Bildung intermolekularer H-Brücken mit dem Lösungsmittel oder mit externen Aminen verhindert, während gleichzeitig durch die Verwendung von NH_3 als Modellligand für sekundäre Amine und Phosphane die Möglichkeiten zur Bildung starker H-Brücken deutlich erhöht ist. Die intramolekularen H-Brücken bleiben teilweise auch im Übergangszustand der Eliminierungsreaktion erhalten, was bei einer Übertragung der Ergebnisse dieser Studie auf andere Systeme berücksichtigt werden muss.

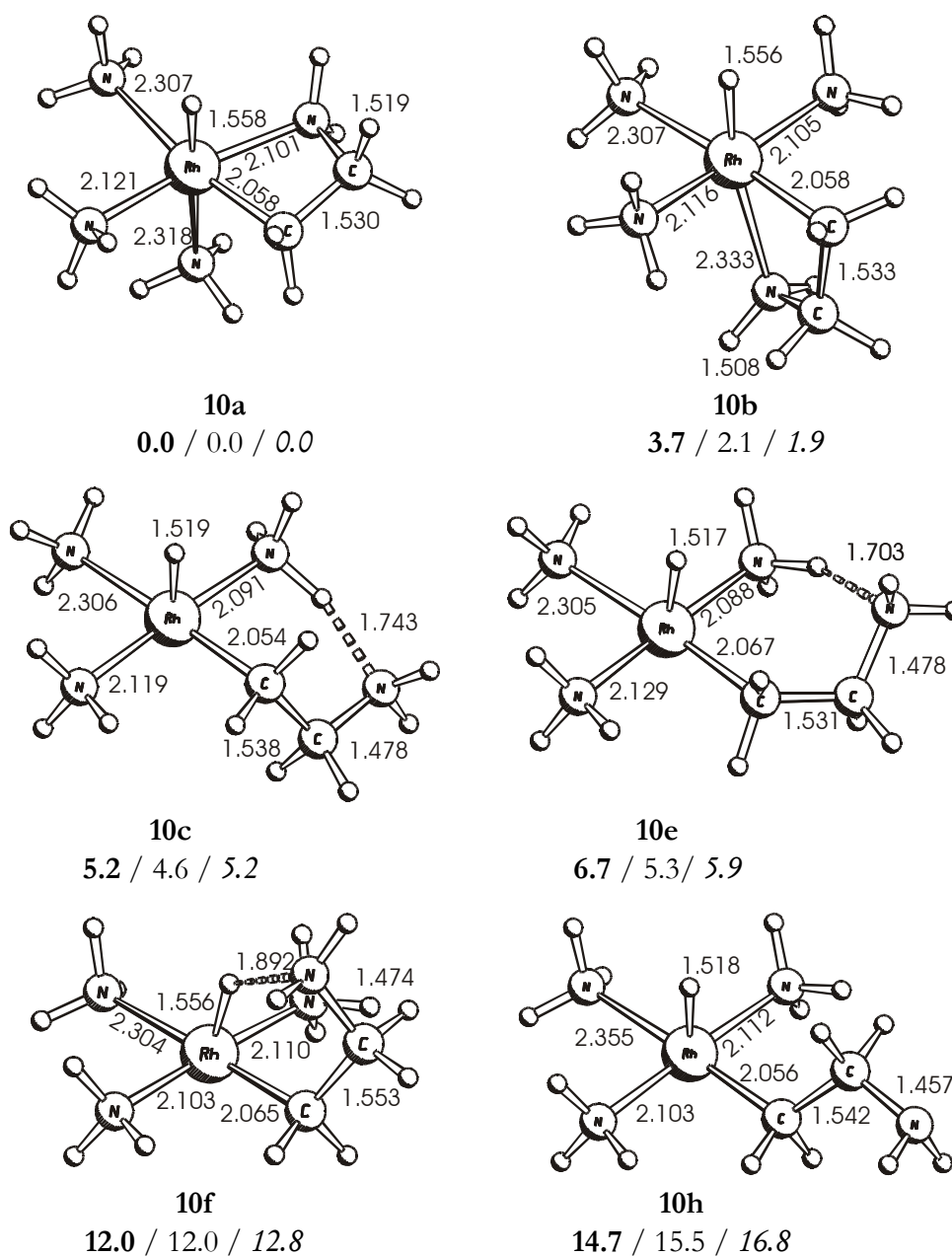
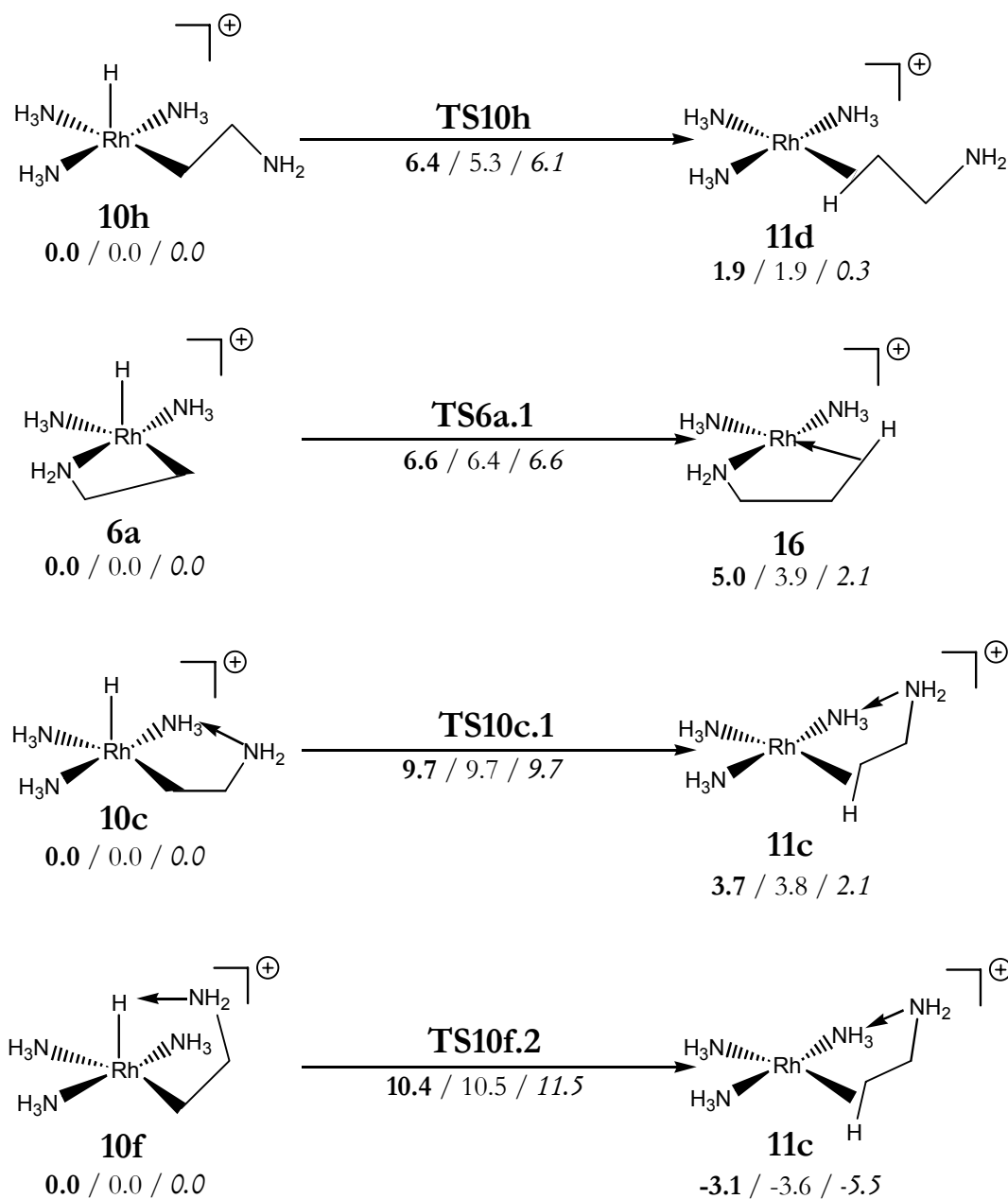


Abbildung 41: Einige Isomere der Spezies **10**. Relative Energien ($\Delta G^\circ/\Delta E + \text{ZPE}/\Delta E$) in kcal/mol bezogen auf **10a**.

Ausgehend von den elf Minima des Komplexes **10** wurde jeweils mindestens eine Übergangzustandssuche der reduktiven Eliminierung und der β -Eliminierung durchgeführt. Dabei wurden nur die offensichtlich unsinnigen Möglichkeiten nicht erprobt. Beispiele solcher Reaktionen sind die reduktive Eliminierung *trans*-ständiger Liganden im oktaedrischen Komplex **10** oder die Suche nach Übergangszuständen ausgehend vom Komplex **10j**, da dieser mit $\Delta G^\circ = 40.7 \text{ kcal/mol}$ energetisch so ungünstig ist, dass er sicherlich nicht an der



Schema 42: Berechnete reduktive C-H Eliminierung an fünffach-koodinierten Rh(III)-Spezies. Energien ($\Delta G^\circ / \Delta E + \text{ZPE} / \Delta E$) der Übergangszustände und der Produkte in kcal/mol bezogen auf das jeweilige Edukt.

Katalyse teilnehmen wird. Die erhaltenen Übergangszustände der reduktiven Eliminierung sind in Schema 42 gezeigt, die Geometrieparameter der drei wichtigsten Reaktionen finden sich in Abbildung 42. Die Übergangszustände der β -Eliminierung finden sich in Schema 43 bzw. Abbildung 43.

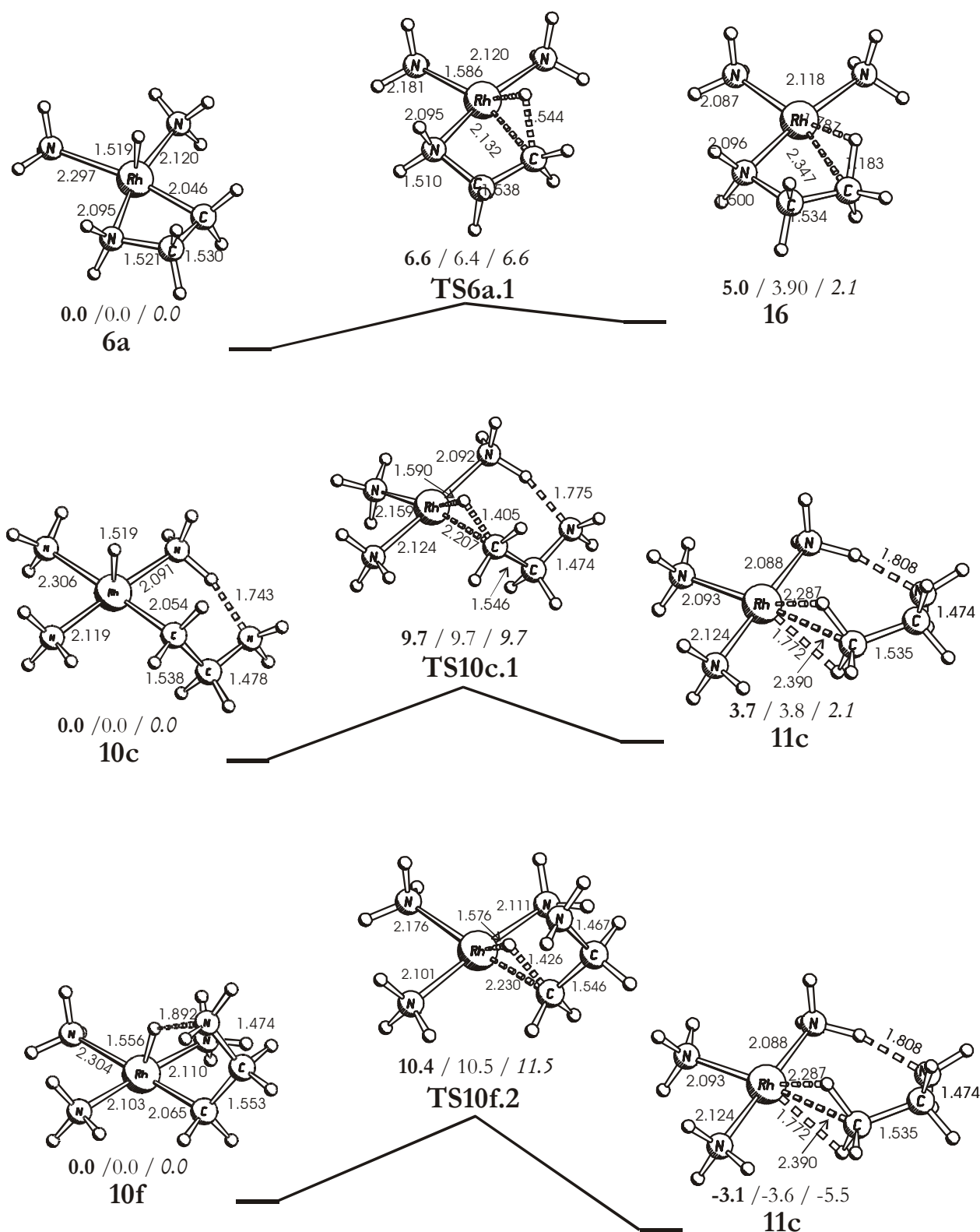
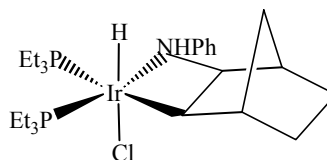


Abbildung 42: Einige berechneter Mechanismen der reduktiven C-H Eliminierung. Geometriedaten der kationischen Komplexe in Å, Energiedaten ($\Delta G^\circ / \Delta E + \text{ZPE} / \Delta E$) in kcal/mol bezogen auf das jeweilige Edukt.

Reduktive Eliminierung

Man erkennt, dass die Barrieren aller reductive Eliminierungen unter 11kcal/mol liegen. Sie sind damit stets kleiner als die Aktivierungsenergien der Rückreaktion im Katalysezyklus, also der Spaltung der C-N Bindung. Alle Reaktionen gehen von einer quadratisch-pyramidalen Struktur des Rh(III)-Komplexes aus, wobei der reagierende Hydridligand stets die axiale Position belegt. Diese geometrische Anordnung scheint eine zwingende Voraussetzung für die Eliminierungsreaktion zu sein. Jeder Versuch, einen weiteren Liganden in die axiale Position einzuführen, scheiterte, da dieser Ligand im Verlauf der Übergangszustandssuche sofort wieder ausgestoßen wurde. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen von Milstein und Mitarbeitern[203]: bei der reduktiven C-H Eliminierung aus nebenstehendem Ir(III)-Komplex wirkt die Zugabe einer Lewis-Säure, welche den zum Hydrid *trans*-ständigen Chloridliganden abstrahiert, extrem reaktionsbeschleunigend. Unter Zugabe der Lewis-Säure verläuft die Zersetzung des Komplexes bei Raumtemperatur in wenigen Minuten, während ΔG^\ddagger bei Abwesenheit der Säure auch bei 45°C noch oberhalb von 27kcal/mol liegt. Dass die Dissoziation des zum Hydrid *trans*-ständigen Liganden Voraussetzung für eine C-H reduktive Eliminierung ist, konnte auch an anderen Rh- und Ir-Komplexe gezeigt werden[411-413].



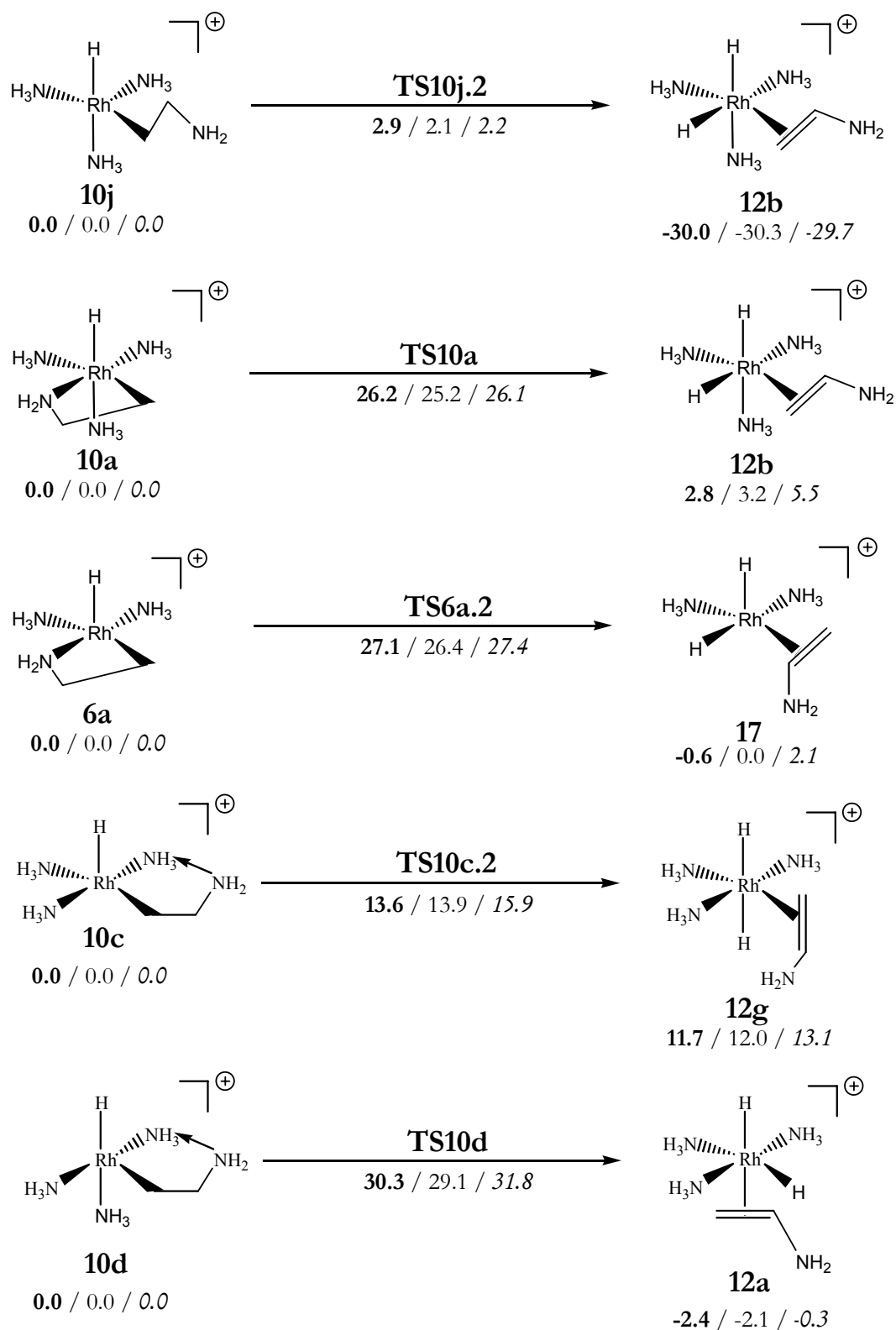
Die Umkehrreaktion der reduktiven Eliminierung, die oxidative C-H Addition an Rh(I) oder Ir(I)-Verbindungen, wurde in den letzten zehn Jahren theoretisch intensiv untersucht[129]. Im Fokus standen dabei Untersuchungen an koordinativ ungesättigten Komplexen $[TM(PR_3)_2Cl]$ und $[CpTML]$ mit $TM=Rh, Ir$ und $L=CO, PR_3$, da diese Komplexe C-H Bindungen aktivieren können. Die Studien[200,414-419] finden stark exotherme Additionsreaktionen bei geringen Aktivierungsbarrieren von unter 10kcal/mol. Die Barrieren decken sich damit recht gut mit den in Schema 42 gezeigten Reaktionen, wobei die oxidative Addition in dieser Studie überwiegend nur schwach exotherm d.h. die Umkehrreaktion nur schwach endotherm ist. Auch die oxidative C-H Addition an vierfach-koordiniertes Rh(I) wurde untersucht[129]. Die Barrieren sind verglichen mit den dreifach-koordinierten Komplexen jedoch deutlich erhöht. Beispielsweise finden in zwei Studien zur Addition von Methan an $[RhCl(PH_3)_2]$ Margel, Ziegler und Blöchel[420] eine Barriere der reduktiven Eliminierung von $\Delta E^\ddagger=17.2\text{kcal/mol}$ bzw. $\Delta E^\ddagger=13.6\text{kcal/mol}$ für die *trans*- bzw. *cis*-Form des Katalysators, während Musaev und Moro-

kuma[421] für die gleiche Reaktion Barrieren von $\Delta E^\ddagger = 7.5 \text{ kcal/mol}$ bzw. $\Delta E^\ddagger = 22.9 \text{ kcal/mol}$ berechnen. Die beiden Studien unterscheiden sich nicht nur in der verwendeten theoretischen Methode (DFT vs. MP2), sondern auch in der Orientierung, in der das Methan an den Komplex angenähert wird.

Aus den Beobachtungen bei der Optimierung der Übergangszustände der C-H reduktiven Eliminierung und auf Grund der literaturbekannten experimentellen und theoretischen Untersuchungen erscheint eine direkte reduktive Eliminierung aus sechsfach-kordinierten Spezies **13** wenig wahrscheinlich. Sofern ein Übergangszustand existiert, sollte er deutlich ungünstiger als die entsprechenden Übergangszustände der Spezies **10** sein, zumal **13** zwar elektronisch nicht aber bezüglich ΔG° stabiler ist. Auf eine Suche von Übergangszuständen ausgehend von **13** wurde daher verzichtet. Stattdessen erscheint es sinnvoller, Eliminierungsreaktionen des quadratisch-pyramidalen Komplexes **6a** zu untersuchen, der im Gegensatz zur Spezies **10** einen NH_3 -Liganden weniger besitzt. Der erhaltene Übergangszustand ist ebenfalls in Schema 42 gezeigt. Die Barriere der reduktiven Eliminierung von **6a** ist in der Tat mit $\Delta G^\ddagger = 6.6 \text{ kcal/mol}$ praktisch energiegelich mit der Barriere von **10h**. Beide Komplexe unterscheiden sich darin, ob die Aminofunktion des Aminoalkylliganden axial an das Rh koordiniert (Komplex **6a**) oder ob diese Position durch einen weiteren NH_3 -Liganden ausgefüllt ist (Komplex **10h**). Offenbar hat die sterische Spannung, die durch den Vierring in **6a** auf den reagierenden Alkyliganden ausgeübt wird, keinen signifikanten Einfluss auf die Barriere.

β -Eliminierung

Die berechneten β -Hydrideliminierungen aus Schema 43 zeigen überwiegend Barrieren deutlich oberhalb von 10 kcal/mol . Nur der Komplex **10j** besitzt mit $\Delta G^\ddagger = 2.9 \text{ kcal/mol}$ eine Aktivierungsbarriere, die unterhalb der Barrieren der reduktiven Eliminierung aus Schema 42 liegt. Der Grund hierfür dürfte in der *cis*-ständig zum Alkyliganden angeordneten Koordinationslücke liegen, die für eine β -Eliminierung notwendig ist: Komplex **10j** hat diese Koordinationslücke bereits vorgebildet, während der strukturell sehr ähnliche Komplex **10a** diese erst durch Rotation um die C-C Bindung und damit durch Öffnen der Rh-Aminbindung des Alkylaminliganden erzeugen muss. Dieses Öffnen kostet offenbar rund 23 kcal/mol , was nur ein Teil der 32.8 kcal/mol Bindungsenergie der Rh-Aminbindung ist, die beim Übergang von **10a** nach **10j** aufzubringen ist. Wenn die Rh-Aminbindung in **10a** erst einmal gebildet wurde, kann der entstandene Vierring durch Öffnen der Rh-Aminbindung nicht mehr gebro-



Schema 43: Berechnete β -Hydrideliminierung an fünffach-kordinierten Rh(III)-Spezies. Energien ($\Delta G^\circ / \Delta E + \text{ZPE} / \Delta E$) der Übergangszustände und der Produkte in kcal/mol bezogen auf das jeweilige Edukt.

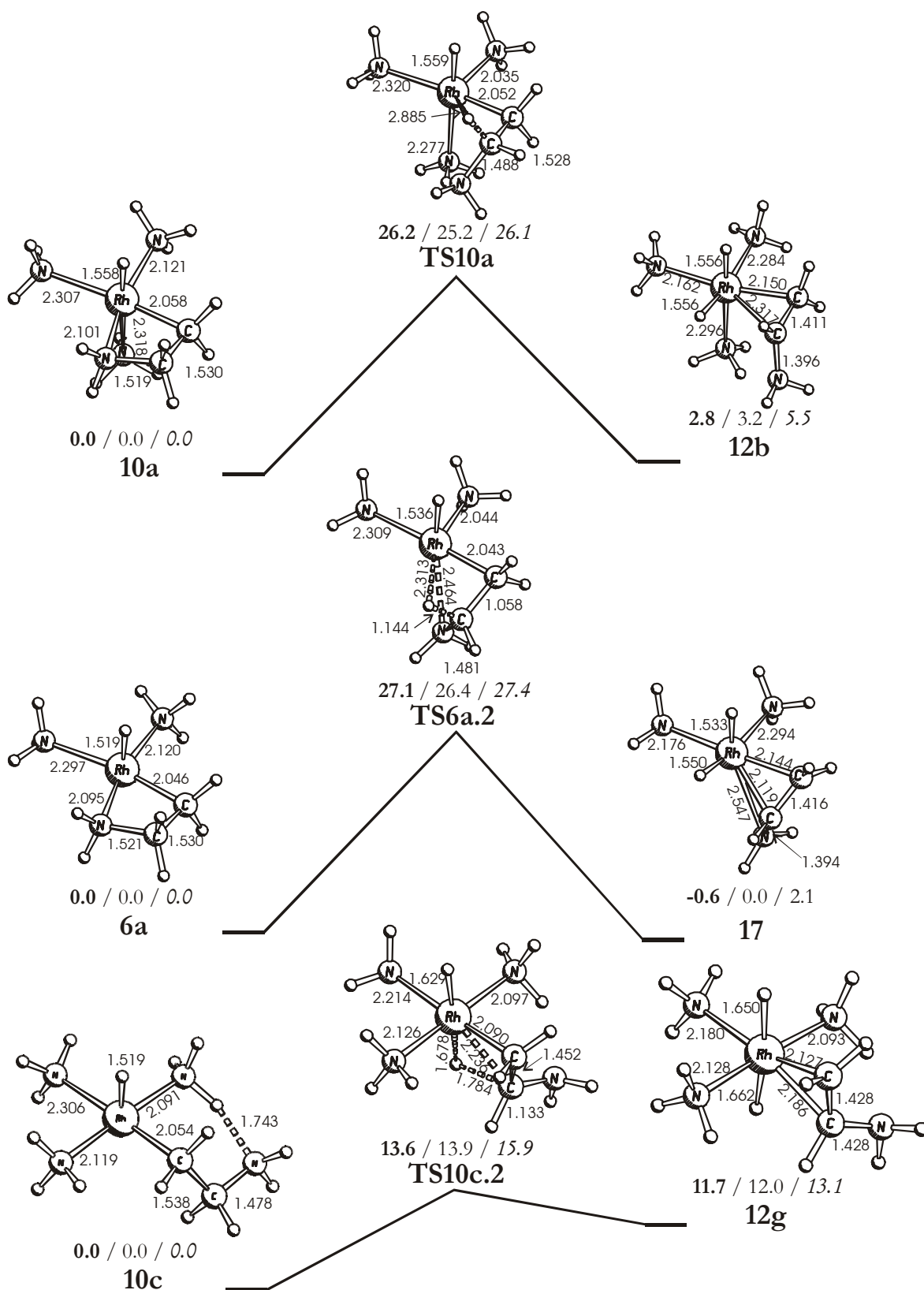


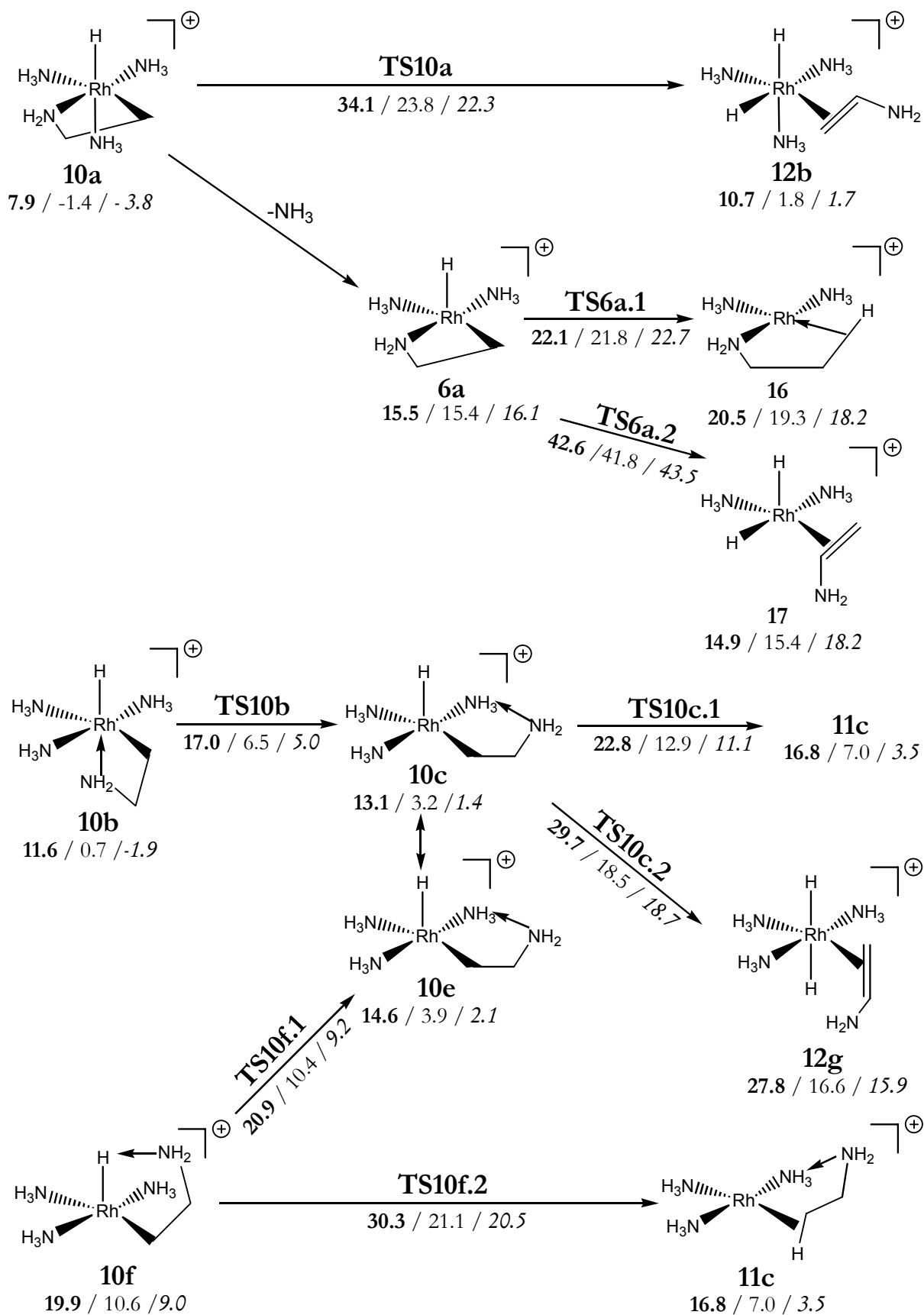
Abbildung 43: Berechneter Mechanismus einiger β -H Eliminierungen. Geometrien der kationischen Komplexe in Å, Energiedaten ($\Delta G^\circ / \Delta E + \text{ZPE} / \Delta E$) in kcal/mol bezogen auf das jeweilige Edukt.

chen werden, ohne automatisch eine β -Eliminierung einzuleiten. Dass dies beim Komplex **10b** nicht der Fall ist, liegt an der starken Destabilisierung des Produkts **12g** der β -Eliminierung durch die entstehende *trans*-Anordnung der beiden Hydridliganden. **10b** kann daher über den Übergangszustand **TS10b** in das Konformer **10c** reagieren (Schema 44), welches seinerseits über **TS10c.2** eine β -Eliminierung durchführen kann.

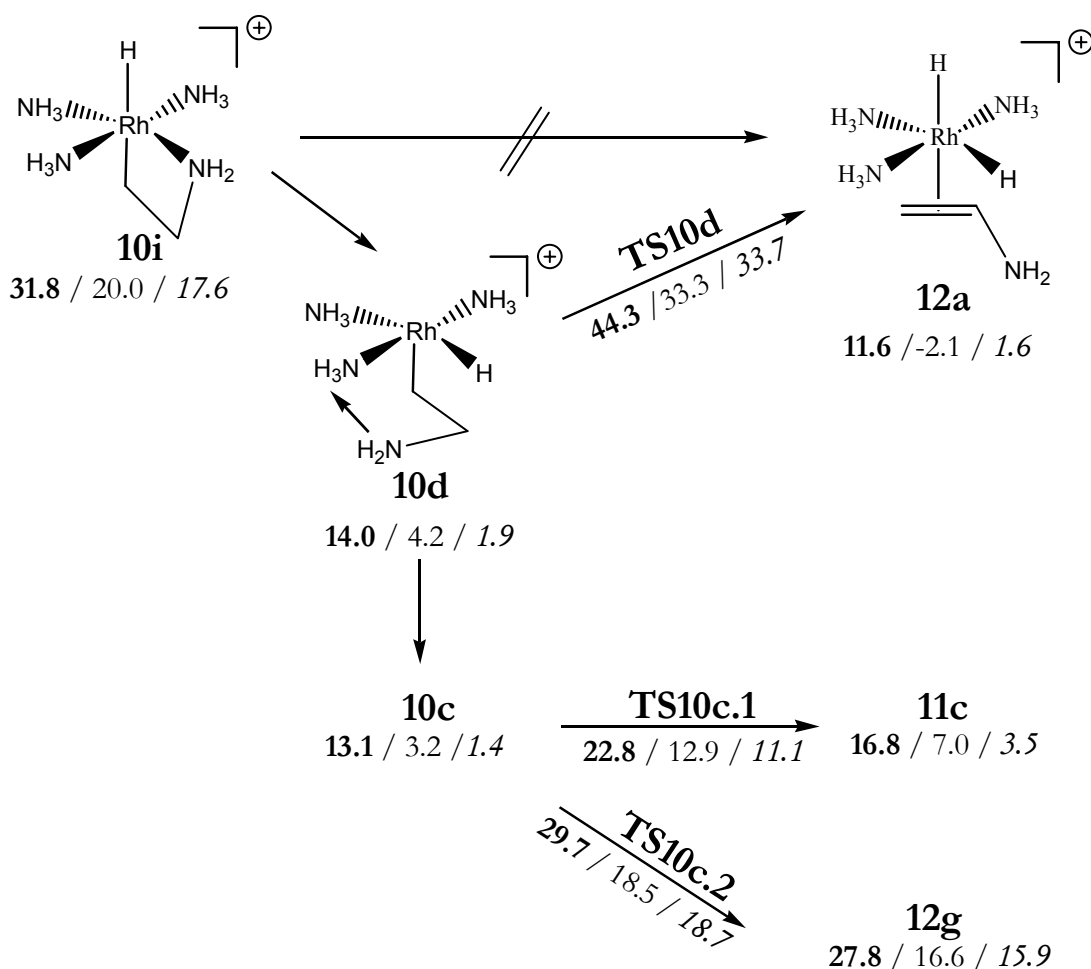
Eine Besonderheit ist der Übergangszustand **TS10d**, da sich die Koordinationslücke im Edukt nicht *cis*-, sondern *trans*-ständig zum Ethylliganden befindet. Im Übergangszustand bewegt sich der vorhandene Hydridligand in die *trans*-Position und schafft so den notwendigen Raum für den eintretenden Hydridliganden. Die Barriere dieser synchronen Ligandverschiebung/ β -H-Eliminierung ist mit $\Delta G^\ddagger = 30.3 \text{ kcal/mol}$ nur wenig größer als die Barrieren der Reaktionen **TS10a** bzw. **TS6a.2**, die die Koordinationslücke durch Öffnen der Rh-Amin Bindung des zweizähligen β -Ethylaminoliganden erreichen.

Diskussion

Für eine Beurteilung der berechneten Eliminierungsreaktionen im Kontext der Rh-katalysierten Aminierung spielen nicht nur die Barrieren selbst, sondern auch die relativen Energien der Edukte sowie die Erreichbarkeit derselben aus den Vorgängerreaktionen eine Rolle. Aus den vorangegangenen Abschnitten ist zu entnehmen, dass die Spezies **10f** das Produkt der Olefinaktivierung ist, während **10a** und **10b** die Produkte der jeweils niedrigsten Aminaktivierungsrouten sind. Von diesen Spezies ausgehend sind die möglichen Eliminierungsreaktionen in Schema 44 zusammengefasst und in den Kontext der Katalyse gestellt. Man erkennt, dass es für alle drei Spezies Zugangswege sowohl zu den Hydroaminierungsprodukten als auch zu den Produkten der oxidativen Aminierung gibt. Durch Vergleich mit den Barrieren aus Schema 40 und Schema 41 ist ferner festzustellen, dass es für alle drei Komplexe mindestens einen Weg zu beiden Produkten gibt, dessen Barriere unterhalb der maximalen Barriere ihrer Bildung liegt, d.h. für sämtliche Wege fällt die Entscheidung, welches Produkt gebildet wird, erst nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Vergleicht man die Barrieren von oxidativer Aminierung vs. Hydroaminierung, so muss man feststellen, dass auf dem hier betrachteten Modellniveau stets das Hydroaminierungsprodukt kinetisch begünstigt ist. Im einen Fall (**10a**) ist die Barriere der Hydroaminierung mit $\Delta G^\ddagger = 22.1 \text{ kcal/mol}$ vs. $\Delta G^\ddagger = 34.1 \text{ kcal/mol}$ deutlich günstiger. Im anderen Fall (**10b** und **10f**) ist die Differenz mit $\Delta G^\ddagger = 22.8 \text{ kcal/mol}$ vs. $\Delta G^\ddagger = 29.7 \text{ kcal/mol}$ etwas kleiner.



Schema 44: Reaktionswege und Barrieren ($\Delta G^\circ/\Delta E+\text{ZPE}/\Delta E$) von Eliminierungsreaktionen im Kontext der Rh-katalysierten Aminierung. Alle Energien in kcal/mol bezogen auf **1**+NH₃+eth.



Schema 45: Mögliche Reaktionswege und Barrieren ($\Delta G^\circ/\Delta E + \text{ZPE}/\Delta E$) der energetisch hoch liegenden Spezies **10i**. Alle Energien in kcal/mol bezogen auf **1**+NH₃+eth.

Der Komplex **10i** ist das Produkt einer energetisch sehr ungünstigen Aminaktivierung (Schema 40). Ausgehend von diesem Isomer konnte keine direkte Eliminierungsreaktion gefunden werden, da sich eine reduktive Eliminierung wegen der *trans*-Stellung von Alkyl- und Hydridligand ausschließt und bei jeder Versuch den Übergangszustand einer β -Eliminierung zu optimieren eine Isomerisierung von **10i** in das energetisch deutlich begünstigte Isomer **10d** erfolgte. **10d** wiederum kann entweder über eine hohe Barriere direkt einer β -Hydrideliminierung unterliegen oder aber über einen (nicht berechneten) Übergangszustand in den Komplex **10e** isomerisieren, dem die in Schema 44 gezeigten Reaktionen offen stehen. Die Reaktionsmöglichkeiten von **10i** sind zur besseren Übersichtlichkeit in Schema 45 zusammengefasst.

4.6. Regiochemie der Aminierungsreaktion

Die bisherigen Berechnungen zum Mechanismus verwenden ausschließlich Ethylen als Olefinkomponente. Da das Ethylen nicht substituiert ist, können sie keine Aussagen zur Regiochemie der Reaktion machen. Für eine Untersuchung der Regiochemie muss folglich ein Substituent eingeführt werden. Dies soll in diesem Kapitel an Hand einer aliphatischen und einer aromatischen Substitution geschehen. Als einfachste Modelle wurde Propen und Styrol ausgewählt.

Die Diskussion des vorangegangenen Kapitels hat gezeigt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der berechneten Reaktionssequenzen bei einer Ausnahme stets in der Barriere der Olefininsertion liegt. Da dieser Schritt auch die Regiochemie bestimmt, ist es folglich ausreichend, nur diese Barriere zu betrachten. Aus den unterschiedlichen Barrierenhöhen von Markovnikov- vs. anti-Markovnikov-Insertion kann die Produktverteilung des berechneten Modellsystems abgelesen werden. Da die oxidative N-H Addition beim Aminaktivierungsmechanismus voraussichtlich auch bei den substituierten Olefinen stark endotherm sein wird, ist der entscheidende Energieunterschied stets die Differenz zwischen dem Übergangszustand der Insertion und dem Ruhezustand des Katalysators, also $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{Olefin})]^+ + \text{NH}_3 + \text{eth.}$

Ausgehend von den berechneten Übergangszustandsgeometrien des Ethylensystems wurden durch systematische Substitution des Ethylens an allen symmetrieequivalenten Wasserstoffen die Übergangszustände der substituierten Olefine bestimmt. Daher wurde auch die Nomenklatur der Übergangszustände beibehalten und nur durch einen Strich (') für das Propen- bzw. zwei Striche (") für das Styrolsystem ergänzt.

Für das Beispielolefin Propen sind die berechneten Barrieren den Barrieren des Ethylensystems in Tabelle 48 gegenübergestellt. Man erkennt, dass sich die energetische Abfolge der Barrieren zwischen dem Ethylen- und dem Propensystem nicht verändert. Die niedrigste Barriere ist der Übergangszustand **TS8d'** der Olefininsertion an der sechsfach koordinierten Spezies **8d'** mit facialer Anordnung der Liganden Amid, Hydrid und Olefin, gefolgt vom Übergangszustand **TS1.1'** der Olefinaktivierung und den übrigen Übergangszuständen an sechsfach koordinierten Spezies. Beim Vergleich der absoluten Zahlenwerte kann ein eindeutiger Trend festgestellt werden: die Barrieren der Markovnikov-Aminierung des Propens sind stets etwas günstiger als beim unsubstituierten Ethylen, während die Barrieren der anti-

Tabelle 48: Barrierenhöhen ($\Delta G^\circ\#/\Delta E^\circ\#+ZPE/\Delta E^\circ\#$) [kcal/mol] der Olefininsertion in Markovnikov vs. anti-Markovnikov Orientierung bezogen auf $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{L}]^+ + \text{NH}_3$ für L=Ethylen, Propen.

TS ^a	L=Ethylen	L=Propen	
		Markovnikov	anti-Markovnikov
TS1.1' ^b	39.0 / 30.7 / 30.6	36.8 / 28.3 / 28.2	43.1 / 34.4 / 34.2
TS1.4' ^c	--- / --- / ---	34.7 / 26.0 / 24.0	--- / --- / ---
TS8d' ^d	36.2 / 26.5 / 26.6	33.9 / 24.1 / 24.4 ^f	38.0 / 28.4 / 28.4 ^f
		33.8 / 24.2 / 24.6 ^g	38.5 / 28.4 / 28.3 ^g
TS8g' ^d	42.0 / 31.0 / 30.9	40.8 / 29.9 / 29.6	43.5 / 32.9 / 32.5
TS8f' ^d	42.3 / 33.1 / 34.6	41.9 / 32.4 / 32.5	46.5 / 37.1 / 37.4
TS4c' ^e	45.7 / 44.8 / 48.1	42.3 / 41.8 / 45.2 ^f	46.8 / 46.4 / 49.7 ^f
		42.1 / 41.8 / 45.2 ^h	45.7 / 45.3 / 48.5 ^h
TS4d' ^e	47.7 / 48.6 / 51.1	46.2 / 46.2 / 48.8 ^f	47.6 / 48.1 / 50.8 ^f
		46.8 / 46.6 / 49.3 ^g	48.5 / 48.0 / 50.3 ^g
TS4a' ^e	53.4 / 52.3 / 54.6	52.4 / 51.4 / 53.7	52.9 / 51.9 / 54.1
TS4e' ^e	62.4 / 62.2 / 65.8	57.5 / 58.0 / 61.9 ^f	61.2 / 62.1 / 65.7 ^f
		57.3 / 57.3 / 61.1 ^g	63.1 / 63.0 / 66.3 ^g

^a Benennung der Übergangszustände entspricht der Nomenklatur aus Kapitel 4.5.
^b Übergangszustand der Olefinaktivierung (Innenseitenangriff).
^c Übergangszustand der Olefinaktivierung (Außenseitenangriff). Es existiert nur eine Barriere zum Markovnikov-Produkt mit L=Propen.
^d Übergangszustand der Olefininsertion an 6-fach koordinierten Spezies
^e Übergangszustand der Olefininsertion an 5-fach koordinierten Spezies
^f Substituent des Olefins synperiplanar zum Hydrid
^g Substituent des Olefins synperiplanar zum NH₃
^h Substituent des Olefins synperiplanar zur Koordinationslücke

Markovnikov-Aminierung in der Regel destabilisiert sind¹⁷. In der Summe bedeutet dies, dass egal welchen Reaktionspfad die Katalyse durchläuft, stets das Markovnikov-Produkt gebildet werden sollte.

¹⁷ Lediglich bei den energetisch ungünstigern Übergangszuständen **TS4a'**, **TS4d'** und **TS4e'** sind die Barrieren der anti-Markovnikov-Addition beim Propen verglichen mit dem Ethylen in jeweils einem Fall geringfügig günstiger.

Tabelle 49: Barrierenhöhen ($\Delta G^{\circ\#}/\Delta E^{\#} + \text{ZPE}/\Delta E^{\#}$) [kcal/mol] der Olefininsertion in Markovnikov vs. anti-Markovnikov Orientierung bezogen auf $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{L}]^+ + \text{NH}_3$ für L=Ethylen, Styrol.

TS ^a	L=Ethylen	L=Styrol	
		Markovnikov	anti-Markovnikov
TS1.1'' ^b	39.0 / 30.7 / 30.6	41.2 / 31.3 / 31.3	42.5 / 32.7 / 32.6
TS8d'' ^d	36.2 / 26.5 / 26.6	35.9 / 25.4 / 26.1 ^f	41.0 / 29.5 / 29.7 ^f
		36.4 / 25.4 / 25.9 ^g	40.1 / 28.0 / 27.6 ^g
TS8g'' ^d	42.0 / 31.0 / 30.9	43.1 / 30.8 / 31.2	45.0 / 33.3 / 33.0
TS8f'' ^d	42.3 / 33.1 / 34.6	44.3 / 33.8 / 34.3	43.5 / 31.7 / 31.5
TS4c'' ^e	45.7 / 44.8 / 48.1	42.2 / 41.4 / 45.5 ^f	48.5 / 46.9 / 50.2 ^f
		41.6 / 41.1 / 45.3 ^h	45.3 / 43.6 / 46.8 ^h
TS4d'' ^e	47.7 / 48.6 / 51.1	46.8 / 46.2 / 49.6 ^f	50.4 / 49.3 / 51.9 ^f
		47.0 / 46.5 / 49.7 ^g	49.8 / 48.3 / 50.8 ^g
TS4a'' ^e	53.4 / 52.3 / 54.6	53.4 / 51.6 / 54.3	54.5 / 52.7 / 55.2
TS4e'' ^e	62.4 / 62.2 / 65.8	56.7 / 56.9 / 61.2 ^f	58.8 / 57.0 / 60.5 ^f
		55.5 / 55.5 / 59.8 ^g	63.2 / 61.8 / 65.2 ^g

^a Benennung der Übergangszustände entspricht der Nomenklatur aus Kapitel 4.5.
^b Übergangszustand der Olefinaktivierung (Innenseitenangriff).
^c Übergangszustand der Olefinaktivierung (Außenseitenangriff). Es existiert nur eine Barriere zum anti-Markovnikov-Produkt mit L=Styrol.
^d Übergangszustand der Olefininsertion an 6-fach koordinierten Spezies
^e Übergangszustand der Olefininsertion an 5-fach koordinierten Spezies
^f Substituent des Olefins synperiplanar zum Hydrid
^g Substituent des Olefins synperiplanar zum NH₃
^h Substituent des Olefins synperiplanar zur Koordinationslücke

Das Propen als Substrat zeigt eine kleine Besonderheit: im Gegensatz zum Ethylen und zum Styrol konnte ein Minimum des außenseitigen Markovnikov-Angriffs lokalisiert werden, nicht aber das entsprechende anti-Markovnikov-Produkt. Zu diesem Produkt wurde der Übergangszustand **TS1.4'** des NH₃-Angriffs lokalisiert, der mit $\Delta G^{\circ\#}=34.7\text{kcal/mol}$ energetisch etwas unter der Barriere des Innenseitenangriffs liegt ($\Delta G^{\circ\#}=36.8\text{kcal/mol}$, **TS1.1'**). Die Barriere liegt etwas über dem Übergangszustand des günstigsten Reaktionspfads des Systems der mit $\Delta G^{\circ\#}=33.9\text{kcal/mol}$ das Markovnikov-Produkt erzeugt.

Tabelle 49 zeigt die Barrieren der Olefininsertion mit Styrol als Substrat. Obwohl die Trends beim Substrat Styrol nicht ganz so eindeutig wie beim Propen sind, können doch einige Tendenzen identifiziert werden. So sind die Barrieren der Olefinaktivierung und die der Olefininsertion an koordinativ gesättigten Komplexen beim Styrol stets etwas ungünstiger als beim Ethylen. Die Barrieren der Olefininsertion an Komplexen mit Koordinationslücke hingegen sind bezüglich der Insertion in Markovnikov-Richtung energiegelich oder etwas gründer, als beim Ethylensubstrat. Auch beim direkten Vergleich von Propen- und Styrolsubstrat sind die Barrieren des Styrols in über 2/3 der Fälle größer. Insbesondere bei den günstigsten Reaktionspfaden, der Olefinaktivierung über **TS1.1'** und der Aminaktivierung über **TS8d'** sind die günstigeren Markovnikov-Insertionen beim Propen etwas günstiger als beim Styrol. Insgesamt sagt das Modellsystem eine ähnliche Reaktivität der Substrate Ethylen, Propen und Styrol voraus, wobei das Propen möglicherweise etwas besser reagiert, als Styrol und Ethylen. Die beiden letztgenannten sollten etwa gleich aktiv sein, wenn man berücksichtigt, dass die Bildung des aktiven Katalysators aus einem olefinfreien Ruhekomplex für das Styrol um 1.3kcal/mol günstiger, als für das Ethylen ist, während der Trend der Barrieren nach der Bildung des aktiven Katalysators genau umgekehrt verläuft.

Vergleicht man die Barrieren der Markovnikov- vs. anti-Markovnikov-Insertion beim Styrolsubstrat, so ergibt sich ein Bild, dass dem Fall des aliphatisch substituierten Olefins Propen sehr ähnelt: in praktisch allen Fällen ist die Barriere der Insertion in Markovnikov-Richtung um wenige kcal/mol günstiger, als die anti-Markovnikov-Insertion. Insbesondere die beiden günstigsten Reaktionspfade, nämlich die Olefinaktivierung über **TS1.1'** und die Aminaktivierung über **TS8d'**, zeigen mit $\Delta G^{\circ\#}=41.2$ vs. 42.5 kcal/mol bzw. $\Delta G^{\circ\#}=35.9$ vs. 41.0 kcal/mol für die Markovnikov- vs. anti-Markovnikov-Orientierung eine spürbare Präferenz der Markovnikov-Insertion. Nur bei einem Übergangszustand, dem **TS8f'**, ist die anti-Markovnikov-Orientierung mit $\Delta G^{\circ\#}=43.5$ kcal/mol gegenüber der Markovnikov-Insertion mit $\Delta G^{\circ\#}=44.3$ kcal/mol leicht begünstigt. Die berechneten Geometriedaten sind in Abbildung 44 gezeigt. Die Barriere der anti-Markovnikov-Addition ist allerdings 7.6kcal/mol größer als die niedrigste Barriere **TS8d'** dieses Systems, so dass sie auf dem betrachteten Modellsystem nicht durchlaufen würde. Auch ist die Differenz zwischen Markovnikov und anti-Markovnikov-Insertion mit $\Delta\Delta G^{\circ\#}=0.8$ kcal/mol so klein, dass sie keine Selektivität von 100% zu Gunsten des anti-Markovnikov-Produkts erklären kann. Damit dieser Übergangszustand beim experimentellen System tatsächlich der

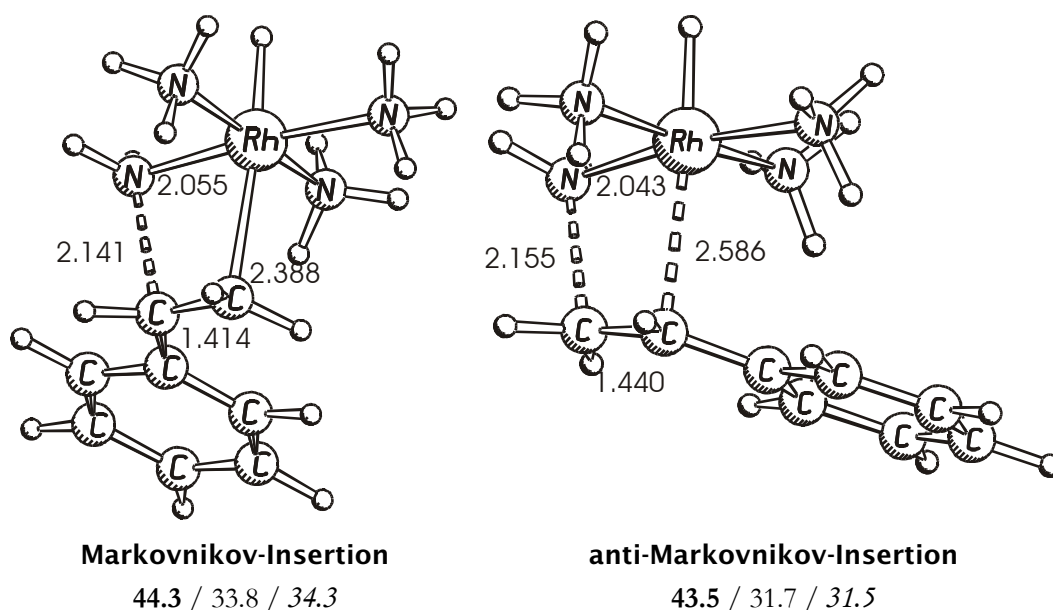
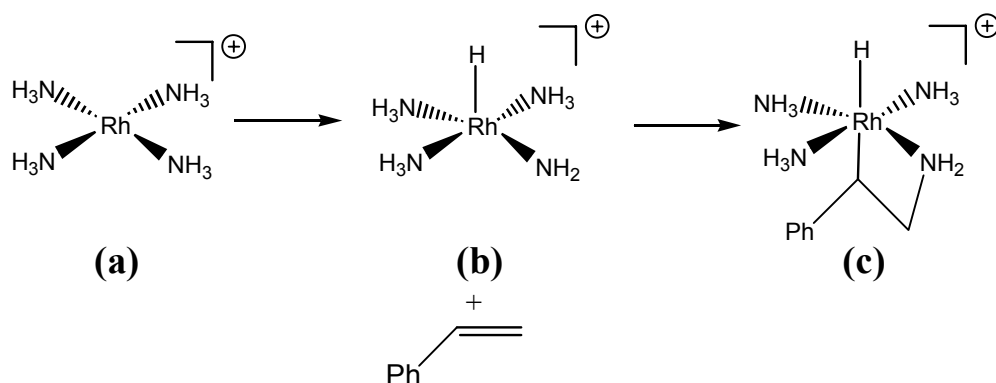


Abbildung 44: Berechneter Übergangszustände **TS8f''** der Markovnikov- und anti-Markovnikov-Insertion. Geometriedaten der kationischen Komplexe in Å, Energiedaten ($\Delta G^\circ / \Delta E + \text{ZPE} / \Delta E$) in kcal/mol bezogen auf $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{sty})]^+ + \text{NH}_3$.

entscheidende Übergangszustand werden kann, müssten bei der Übertragung vom Modellsystem auf das experimentelle System die folgenden Veränderungen eintreten:

1. Die Barrierendifferenz zwischen der Markovnikov- und der anti-Markovnikov-Orientierung von **TS8f''** müsste sich auf mindestens 4kcal/mol erhöhen. Außerdem muss sich die Barriere insgesamt um rund 15kcal/mol verringern, um eine zu den experimentellen Reaktionsbedingungen kompatible Höhe zu erreichen.
2. Der Übergangszustand **TS1.1''** dürfte nicht weiter stabilisiert werden.
3. Der Reaktionspfad über den Übergangszustand **TS8d''** müsste blockiert sein – entweder durch eine Erhöhung der Barriere von **TS8d''** selbst, oder durch eine hohe Barriere auf dem Weg zum Edukt **8d''** dieses Übergangszustands.
4. Die Barriere **TS0.3''** zur Bildung des Edukts **8f''** der Olefininsertion müsste sich gegenüber dem Ethylensystem signifikant erniedrigen.

Sofern insbesondere der Punkt 1 durch geeignete Ligandvariation erfüllt werden könnte, wäre auch die folgende Alternativsequenz ein attraktiver Untersuchungsgegenstand:



Schema 46 Alternative Reaktionssequenz unter Verwendung von **TS8f''**.

Dass die Reaktionssequenz nicht unplausibel ist, zeigt die Tatsache, dass Komplex **(a)** bezogen auf das Ethylensystem **1**+NH₃+eth elektronisch nur 7.2kcal/mol instabiler ist. Komplex **(b)** ist auf diesem Niveau elektronisch um 23.6kcal/mol instabiler gegenüber **1**+NH₃+eth, was energetisch vergleichbar mit der Zwischenstufe **4a** des Katalysezyklus aus Schema 40 ist. Durch Koordination von Styrol an **(b)** würde dann das Zwischenprodukt **8f''** gebildet, was über **TS8f''** die Insertionsreaktion eingehen könnte.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass im Übergangszustand der Olefininsertion die Markovnikov- fast immer gegenüber der anti-Markovnikov Orientierung bevorzugt ist. Die Bevorzugung schwankt je nach Substrat und Übergangszustand zwischen 0.5 und 6.5kcal/mol. Für das Beispielsubstrat Propen konnte kein Übergangszustandspaar gefunden werden, das eine anti-Markovnikov-Insertion kinetisch gegenüber einer Markovnikov-Insertion bevorzugt. Für das Substrat Styrol existiert mit dem Übergangszustand **TS8f''** genau ein energetisch hoch liegendes Paar mit anti-Markovnikov-Bevorzugung. Die Energiedifferenz zwischen den Übergangszuständen ist mit 0.8kcal/mol für die experimentell beobachtete Selektivität viel zu klein und liegt obendrein deutlich innerhalb des Fehlerbereichs des Dichtefunktionals. Auch ist die Barriere der anti-Markovnikov-Addition über **TS8f''** auf dem berechneten Modellniveau bis zu 7.6kcal/mol höher als die Barriere von Markovnikov-Insertionen, die über alternative Reaktionswege verlaufen. **TS8f''** kann daher nicht als Erklärung der Regiochemie verstanden werden. Es bildet vielmehr einen Anhaltspunkt für weitere Untersuchungen an größeren Modellsystemen. Allerdings ist die Gefahr groß, dass es sich bei der außergewöhnlichen Regiochemie um ein Artefakt des verwendeten Modellsystems oder der theoretischen Methode handelt.

4.7. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die Studien zum Mechanismus der Rh-katalysierten Aminierung präsentiert. Da experimentell sowohl über die Zusammensetzung der aktiven Katalysatormischung als auch über den Reaktionsmechanismus kaum etwas bekannt ist, konnte nur ein grober Rahmen für die Untersuchungen abgesteckt werden. Da der Untersuchungsgegenstand damit nur grob umrissen ist, musste bei den theoretischen Studien eine breit angelegte, systematische Untersuchung durchgeführt werden, die alle plausiblen Reaktionswege berücksichtigt. Um die dadurch entstehende große Zahl an Zwischenstufen und Übergangszuständen handhaben zu können, wurde ein zweistufiger Vorgehen gewählt: in einem ersten Schritt wurden mit einem kleinen Modellsystem alle plausiblen Reaktionswege untersucht, um die Schlüsselschritte der Katalyse zu identifizieren und die irrelevanten Reaktionswege auszuschließen. In einem zweiten Schritt kann das Modell effizient verfeinert werden, indem die Schlüsselschritte mit besseren Modellsystemen bis hin zum experimentell eingesetzten Ligandsystem nachgerechnet werden. Als aktiver Katalysator wurde der Komplex $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{eth})]^+$ auf der Basis der experimentellen Erkenntnisse und der komplexchemischen Studien aus Kapitel 3 ausgewählt. Als Modellsubstrate kamen NH_3 und Ethylen zum Einsatz. Insgesamt wurden zwei Reaktionswege betrachtet, die einer Olefinaktivierung entsprechen, sowie sieben Reaktionswege, die als Aminaktivierung bezeichnet werden können.

Aus dem Vergleich der thermodynamischen Energien von aktivem Katalysator und β -Aminioalkyl-Rh(III)-Spezies konnte gezeigt werden, dass die Katalyse bis zu dieser Zwischenstufe endergonisch und damit unter den Reaktionsbedingungen reversibel ist. Die thermodynamische Einordnung sämtlicher Isomere in den untersuchten Reaktionsverlauf ergab weiter, dass die Reaktionswege, die unter Deprotonierung des reagierenden Komplexes durch eine externe Hilfsbase NH_3 verlaufen, energetisch so ungünstig sind, dass sie ausgeschlossen werden können. Auch konnte trotz intensiver Bemühungen kein Produkt des Außenseitenangriffs eines externen NH_3 auf das koordinierte Olefin gefunden werden, was einen der beiden Olefinaktivierungswege ausschließt. Für den verbliebenen Olefinmechanismus, ein Innenseitenangriff des externen NH_3 unter Insertion der N-H Bindung in die Rh-Olefinbindung, wurde eine Barriere von $\Delta G^\ddagger = 39.9 \text{ kcal/mol}$ berechnet.

Die Aminaktivierung erfolgt in mehreren Reaktionsschritten über eine stark endergonische N-H oxidative Addition mit Barrieren von 29.6-40.6 kcal/mol

und einer Olefininsertion mit Barrieren zwischen 36.2 und 62.4kcal/mol bezogen auf den aktiven Katalysator plus Substrate. Die Knüpfung der C-N Bindung ist damit sowohl für den Olefin- als auch für den Aminaktivierungsweg der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der günstigste Reaktionsweg der Aminaktivierung verläuft über eine oxidative Addition an vier- oder fünffach koordinierten Rh(I)-Spezies mit einer Barriere von $\Delta G^{\circ\#}=29.6$ bzw. 29.8kcal/mol, gefolgt von einer Isomerisierung der entstandenen Spezies und Olefininsertion mit einer Barriere von 36.2kcal/mol. Die Barriere der günstigsten Aminaktivierung ist damit nur unwesentlich niedriger als die der Olefinaktivierung. Das Modellsystem kann in der derzeitigen Größe folglich keine klare Aussage machen, nach welchem der beiden Aktivierungsprinzipien der experimentell eingesetzte Katalysator die Reaktion beschleunigt.

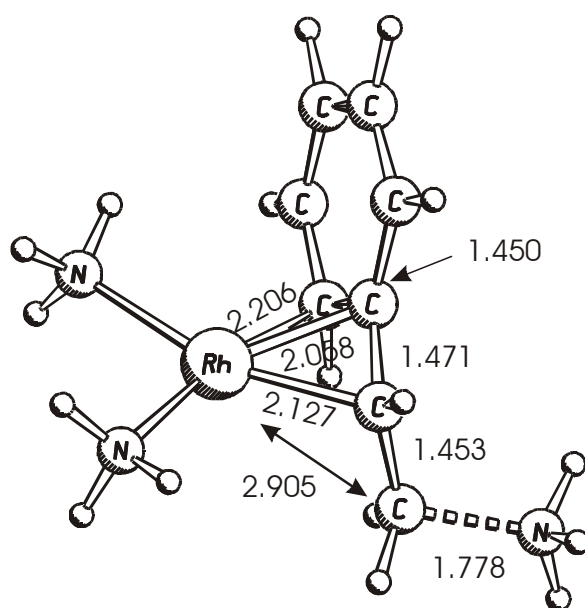
Die Untersuchung der Eliminierungsreaktionen hat gezeigt, dass sowohl für die β -H-Eliminierung als auch für die reduktive C-H Eliminierung eine Koordinationslücke am Rh(III)-Zentrum vorhanden sein muss. Bei der reduktiven Eliminierung muss sich diese *trans*-ständig zum reagierenden Hydridliganden befinden, während bei der β -Eliminierung eine Lücke *cis*-ständig zum Alkyliliganden bevorzugt ist. Ist diese Koordinationslücke vorhanden, reagieren die Komplexe rasch mit auf das Edukt bezogenen Barrieren von 2.9kcal/mol (β -H-Eliminierung) bzw. 6-10kcal/mol (reduktive Eliminierung). Wegen des Hangs der Modellkomplexe zur Bildung stabiler oktaedrisch koordinierter Komplexe, ist diese Koordinationslücke allerdings meist nicht vorhanden und muss unter größerem Energieaufwand geschaffen werden. Da der zum Hydrid *trans*-ständige Ligand meist die schwächste Bindung zum Metall besitzt, ist die reduktive Eliminierung stets günstiger als die β -H-Eliminierung (eine Koordinationslücke *trans* zum Hydrid ist für eine β -H-Eliminierung stets ungünstig, da das Produkt der Eliminierung ein energiereiches *trans*-Dihydrid ist). Es konnten daher zwar für alle Produkte der Olefininsertion Reaktionswege sowohl der reduktiven-, als auch der β -H-Eliminierung gefunden werden, allerdings ist stets die Barriere zum Hydroaminierungsprodukt bevorzugt, bezogen auf den aktiven Katalysator mit Substraten mal mit $\Delta G^{\circ\#}=22.8$ vs. 29.7kcal/mol (Olefinaktivierungsroute), mal mit $\Delta G^{\circ\#}=22.1$ vs. 34.1kcal/mol (günstigste Aminaktivierungsroute). Die Barriere der Eliminierungsreaktion ist damit auch stets kleiner, als die der Olefininsertion, d.h. die Entscheidung, welches Produkt gebildet wird, fällt tatsächlich erst nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

In einem ersten Schritt der Modellverbesserung wurde der Substituent am reagierenden Olefin wieder eingeführt. Dazu wurde der Substituenteneinfluss auf die Barriere der Olefininsertion als dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt untersucht. Als Substrate diente Styrol und Propen als Modelle für aliphatisch bzw. aromatisch substituierte Olefine. Tendenziell wurde beobachtet, dass ein Substituent die Barriere der Insertion in Markovnikov-Orientierung etwas absenkt, während die Barriere in anti-Markovnikov-Orientierung leicht erhöht wird. In der Summe bedeutet dies, dass beim Propen als Substrat stets die Markovnikov-Insertion bevorzugt ist. Auch beim Styrol existiert nur eine energetisch hoch liegende Barriere, die eine minimale Bevorzugung der anti-Markovnikov-Insertion um 0.8 kcal/mol berechnet. Das derzeitige Modellsystem sagt damit mit großer Gleichmäßigkeit die falsche Regiochemie voraus. Auch sind die bislang berechneten Barrieren für eine Katalyse, die bei ca. 100°C abläuft, um etwa 10 kcal/mol zu groß. Die ist allerdings nicht verwunderlich, da experimentelle Versuche einer Aminierung von Ethylen mit NH_3 ebenfalls nur Spuren des Produkts zeigten[422].

Im Hinblick auf weitere Untersuchungen ist festzustellen, dass die in dieser Arbeit vorgestellte systematische Berechnung des Reaktionsmechanismus durch Bereitstellung vorhandener Energie- und vor allem Geometriedaten der Minima und Übergangszustände eine zügige Erweiterung des Modellsystems auf andere Liganden und Substrate und sogar ggf. auf andere Metalle ermöglicht. Durch Variation von Ligand und Substrat können die Barrieren wahrscheinlich auf eine akzeptable Größe gesenkt werden. Was allerdings etwas verwundert ist die Tatsache, dass das Modellsystem mit großer Beharrlichkeit die falsche Regiochemie voraussagt. Dies kann unterschiedliche Gründe haben:

1. ein wichtiger, niedrig liegender Reaktionspfad wurde übersehen
2. die Modellliganden sind zu klein gewählt
3. die aktive Spezies wurde falsch gewählt

Punkt 1 kann nie völlig ausgeschlossen werden, allerdings ist er wegen des systematischen Ansatzes der Studie wenig wahrscheinlich. Dass insbesondere die Zuschauerliganden im Modell verglichen mit dem Experiment zu klein gewählt sind, ist sicherlich zutreffend. Auch werden diese einen Einfluss auf die Energetik der Reaktion haben. Dass sie aber die relative Barrierenhöhen zwischen Markovnikov- und anti-Markovnikov-Insertion durch elektronische Faktoren umzukehren vermögen, ist kaum anzunehmen. Dass die Regiochemie andererseits ausschließlich sterische Gründe hat, erscheint angesichts



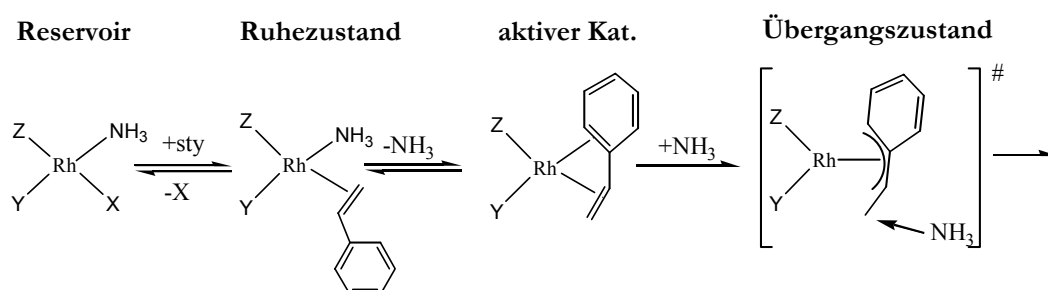
36.3 / 35.1 / 36.0

Abbildung 45: Berechneter Mechanismus des externen anti-Markovnikov-Angriffs eines NH_3 auf $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)_2]^+$. Geometriedaten des kationischen Komplexes in Å, Energien ($\Delta G^\circ/\Delta E + \text{ZPE}/\Delta E$) in kcal/mol bezogen auf $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)_3]^+$.

der experimentellen Ergebnisse zwar möglich, aber eher unwahrscheinlich, da die Reaktion in An- und Abwesenheit unterschiedlicher koordinierender Phosphane stets vollständig in anti-Markovnikov-Richtung verläuft und eine gewisse Bandbreite unterschiedliche Amine und Olefine eingesetzt werden kann.

Die Vernachlässigung sterischer Effekte durch die Modellliganden hat aber auch andere Auswirkungen. Einer davon ist der bei dem Modellsystem beobachtete starke Bias zu Gunsten koordinativ gesättigter Spezies. So ist der Ausschluss dreifach koordinierter Rh(I)-Spezies für die kleinen Modellliganden sicherlich richtig – schließlich ist allein die Dissoziationsenergie des fehlenden Liganden so groß wie die berechnete Barriere des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Katalyse. Für die experimentellen Ligandsysteme ist diese Annahme allerdings möglicherweise nicht korrekt. Ein Indiz dafür ist die Tatsache, dass $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$ ein stabiler Komplex ist, der gegen die Assoziation eines weiteren, größeren Liganden stabil ist und unter Morpholinzugabe neben anderen Komplexen zu $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{mor})]^+$ reagiert (Kapitel 3.5). Möglicherweise besitzt der aktive Katalysator im Experiment nicht vier, sondern nur drei Liganden. Styrolkomplexe dieses Typs sollten nach den Ergebnissen aus Kapitel 3.4.4 das Styrol η^4 -artig über die vinyliche

Doppelbindung und den Phenylring koordinieren (Abbildung 28, Kapitel 3.4.4). Ausgehend von diesem Komplex konnte in den letzten Wochen vor Abgabe der Dissertation der in Abbildung 45 gezeigte Übergangszustand eines externen NH_3 -Angriffs auf das koordinierte Styrol erhalten werden. Die Barriere dieses Übergangszustands ist mit $\Delta G^{\ddagger}=36.3\text{kcal/mol}$ bezogen auf den Ruhezustand $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)_3]^+$ konkurrenzfähig zu den Barrieren der Markovnikov-Addition aus Tabelle 49. Der Übergangszustand ist zudem in der Lage, sowohl die Substratspezifität bezüglich der Olefinkomponente, als auch die Regioselektivität der Reaktion überzeugend zu erklären und würde obendrein dem experimentell beobachteten Geschwindigkeitsgesetz $k \sim [\text{Rh}]^1[\text{Olefin}]^1[\text{Amin}]^0$ genügen, da sich der Einfluss desamins in der Sequenz



genau herauskürzt. Er bietet damit einen idealen Einstieg für weitere Untersuchungen. Sollte sich tatsächlich zeigen, dass der in Abbildung 45 gezeigte Übergangszustand derjenige ist, der bei der Rh-katalysierten Aminierung von Styrolen durchlaufen wird, so ist ein zentrales Ergebnis der Untersuchungen dieses Kapitels, dass alle Olefinsubstrate, die nicht zu einer solchen Koordination in der Lage sind, mit dem Katalysator auch nicht in anti-Markovnikov-Orientierung aminiert werden können. Der Versuch beispielsweise aliphatisch substituierte Olefine in anti-Markovnikov-Orientierung zu aminieren wäre dann aussichtslos.

VI. Zusammenfassung

Die intermolekulare Aminierung von Olefinen ist eine aus synthetischer Sicht äußerst attraktive Reaktion, für die es nach wie vor keine allgemein einsetzbare katalytische Lösung gibt. 1995 haben Eichberger, Trauthwein und Beller[26] eine Rh-katalysierte, intermolekulare Aminierung gefunden, die die Aminofunktion stets endständig an der Kette, d.h. strikt in anti-Markovnikov-Orientierung einführt. Dieses Verhalten ist nach wie vor einzigartig in der Welt der späten Übergangsmetalle. In einer ersten Dissertation[27] wurden die Anwendbarkeit und die Grenzen der Katalyse im Hinblick auf das Metall, die verwendeten Substrate, Ligandadditive, Lösungsmittel, Temperatur und die Zugabe von Co-Katalysatoren untersucht. Auch erste kinetische Untersuchungen wurden angestellt. Dennoch blieb die Frage nach dem Ursprung der ungewöhnlichen Regiochemie und der Grund für die Beschränkung auf fast ausschließlich aromatisch substituierte Olefine als Substrate vollständig im Dunkeln. Ursache hierfür ist das fehlende Verständnis der Interna der Katalyse: sowohl über die Zusammensetzung des aktiven Katalysators als auch über den Reaktionsmechanismus existierten experimentell kaum gesicherte Aussagen. In einer Zusammenarbeit von Theorie und Experiment sollte daher der Reaktionsmechanismus beleuchtet werden. Die vorliegende Arbeit bildet den theoretischen Teil dieser Zusammenarbeit; die zugehörigen Experimente sind in der Dissertation von Christian Hartung dokumentiert[28].

Schon früh im Verlauf der Arbeit zeigte sich, dass die Schwierigkeiten bei der experimentellen Untersuchung der Reaktion auch erhebliche Auswirkungen auf die theoretischen Berechnungen haben. So bedeutet beispielsweise die Vielfalt an Rh(I)-Spezies, die experimentell nebeneinander vorliegen und sich zudem rasch ineinander umwandeln, dass ein theoretisches Niveau gefunden werden musste, das quadratisch-planare Rh(I)-Komplexe effizient und mit großer Genauigkeit vorhersagen kann. Nachdem sich das im Arbeitskreis gängige Standardverfahren aus Dichtefunktionalmethoden mit der arbeitskreiseigenen Standardbasis II[52] als unzureichend herausgestellt hat, konnte als erstes wichtiges Ergebnis mit der Kombination aus BP86/TZVP' Energien auf BP86/SVP' Geometriedaten ein theoretisches Niveau gefunden werden, das eine sehr gute Genauigkeit für diese Komplexklasse verglichen mit CCSD(T)-Referenzenergien zeigt.

Zur Berechnung der thermodynamischen Daten der katalysierten Netto-reaktion hat sich hingegen die Kombination aus CCSD(T)/TZVP' Energien

und thermodynamischen Korrekturen aus BP86-Frequenzen als bestes theoretisches Niveau herausgestellt. Die berechneten thermodynamischen Daten bescheinigen der Hydroaminierung nur eine sehr schwach exergonische Wärmetönung von $\Delta G^\circ = -0.5$ bis -9 kcal/mol , während die oxidative Aminierung mit freien Reaktionsenthalpien von $\Delta G^\circ = -5.3$ bis -14.8 kcal/mol etwas exergonischer ist. Markovnikov-Aminierungen sind thermodynamisch stets etwas günstiger als anti-Markovnikov-Aminierungen. Die geringste Wärmetönung besitzt die anti-Markovnikov-Hydroaminierung von Propen, die mit $\Delta G^\circ = -0.5 \text{ kcal/mol}$ (theoretisch) bzw. -1.5 kcal/mol (experimentell, Gasphase) schon bei Raumtemperatur praktisch thermoneutral ist. Einer Hydroaminierung terminaler aliphatischer Alkene in anti-Markovnikov-Orientierung sind daher thermodynamisch enge Grenzen gesetzt. In der Tat deuten erste Experimente mit 1-Octylamin von Christian Hartung darauf hin, dass der aktive Katalysator bei 120°C die Rückreaktion, also die Spaltung des Amins mit nachfolgender Hydroaminierung zum stabileren sekundären Amin, katalysiert.

Ein großes Problem der theoretischen Untersuchungen waren die fehlenden experimentellen Daten zu möglichen Kandidaten für die aktive Spezies, sowie zu möglichen Intermediaten der Katalyse. Grund hierfür ist die durch die Vielzahl vorhandener Spezies hervorgerufene Komplexität der Spektren, die zudem durch rasche Austauschprozesse stark verbreitert sind. Um die Interpretation der experimentellen Daten zu unterstützen, wurde ein Verfahren entwickelt, das es ermöglicht, ^{103}Rh - und ^{31}P -chemische Verschiebungen mit einer Genauigkeit vorherzusagen, die für eine Identifikation neuer Spezies ausreichend ist. Das Verfahren zur Berechnung der ^{103}Rh -Verschiebung übernimmt im wesentlichen ein Protokoll, das von Bühl entwickelt wurde [302] und das bei den vorhandenen experimentellen Daten durchschnittliche Fehler unter 60 ppm berechnet. Dazu kommen skalierte ^{31}P -chemische Verschiebungen zum Einsatz, die für die vorhandenen Testdaten aus der eng umrissenen Gruppe der quadratisch-planaren, kationischen $\text{Rh}(\text{I})$ -Komplexen mit PPh_3 als Phosphanliganden eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen. Dass die Kombination aus experimentellen Daten mit theoretischen Rechnungen sinnvoll anwendbar ist, zeigt die Identifikation und die Bestimmung der Koordination des $[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ aus der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3][\text{BF}_4]$ mit 2 Äquivalenten Morphinol konnten im ^{31}P -Spektrum unter anderem zwei Signale beobachtet werden, die dem $[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ zugeschrieben wurden. Durch Vergleich mit den berechneten ^{31}P -Spektren

konnte klar gezeigt werden, dass es sich bei der experimentell beobachteten Spezies um $[\text{Rh}(\text{mor})(\text{PPh}_3)_2]^+$ in einer Koordination handelt, in der sowohl der Sauerstoff als auch der Stickstoff des Morpholins an das Rh-Zentrum gebunden sind.

Zur Berechnung der NMR-chemischen Verschiebungen ist eine Geometrieoptimierung der Komplexe mit den experimentellen Liganden cod, mor und PPh_3 notwendig. Die zu berechnenden Komplexe erreichen damit eine Größe, die erst durch die Anschaffung des PC-Clusters ‚Hückel‘ gegen Ende der Promotionszeit mit einer akzeptablen Geschwindigkeit behandelt werden konnte. Zudem erschwert die durch die sterische Wechselwirkung hervorgerufene ‚Verkantung‘ *cis*-ständiger Liganden die Suche nach dem globalen Minimum eines Komplexes beträchtlich, da bislang kein schnelles Verfahren zum Absuchen des Konformerensraums und zur Voroptimierung der Komplexe gefunden werden konnte. Da das Experiment in den ersten Phasen der Promotion keine Auskünfte über die Zusammensetzung der Katalysatormischung geben konnte, mussten theoretische Modellstudien für den notwendigen Überblick über die Menge der möglichen aktiven Spezies sorgen. Dazu wurde eine große Zahl drei-, vier- und fünffach-koordinierter Rh(I)-Komplexe mit den Modellliganden NH_3 , PH_3 und Ethylen berechnet. Um die Vielzahl der Komplexe direkt vergleichen zu können, wurde das Konzept der Ligandenaustauschenergie entwickelt: die Ligandenaustauschenergie Δ eines Komplexes bezeichnet die (elektronische) Reaktionsenergie, die aufgebracht werden muss, um einen Standardkomplex in den Komplex A umzuwandeln. Die Modellstudien zeigen dass

- a) fünffach-, vierfach- und dreifach-koordinierte Komplexe elektronisch wohlsepariert sind, wobei die Stabilität in der Reihe $\text{fünffach} > \text{vierfach} > \text{dreifach}$ abnimmt.
- b) bezogen auf die freie Enthalpie fünffach- und vierfach-koordinierte Komplexe energetisch ähnlich sein sollten, während dreifach-koordinierte Verbindungen auf dem betrachteten Modellniveau für die Katalyse keine Rolle spielen dürften.

Innerhalb einer Koordinationszahl unterscheiden sich die Komplexe energetisch oft nur wenig, wobei eine Vorhersage der relativen Energie *ad hoc* oft nicht möglich ist. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass die wesentlichen Unterschiede zwischen den Modellliganden PH_3 , NH_3 und Ethylen nicht in ihrer intrinsischen Bindungsenergie zum Rh liegen, sondern in den Effekten, die sie auf benachbarte Liganden ausüben. Es konnte ein

Inkrementensystem entwickelt werden, dass die Ligandenaustauschenergie jedes beliebigen zwei- bis vierfach-koordinierten Rh(I)-Komplexes mit den Modellliganden NH_3 , PH_3 und Ethylen vorhersagen kann. Dazu werden nur die Art und Anordnung der Liganden im Komplex, sowie ein Satz fester Energieinkremente benötigt. Das Inkrementensystem ist für die 28 Komplexe, an denen es optimiert wurde im Mittel exakt. Die Standardabweichung beträgt lediglich 0.34kcal/mol. Die Standardabweichung für Moleküle außerhalb des Testsatzes konnte auf etwa 0.9kcal/mol geschätzt werden. Das Inkrementensystem konnte bei einem leichten Verlust an Genauigkeit auch auf andere Amin- und Phosphanliganden inklusive der experimentell eingesetzten Liganden übertragen werden. Dazu muss ein System zur Berücksichtigung der sterischen Wechselwirkung zwischen sterisch anspruchsvollen, *cis*-ständig angeordneten Liganden zum Inkrementensystem hinzugefügt werden. Durch die Einführung paarweiser, sterischer Inkremente auf der Basis des Substitutionsmusters der Liganden, erreichte das Inkrementensystem bei den 29 berechneten Komplexen mit unterschiedlichen Liganden durchschnittliche Fehler von 0.7kcal/mol bei einer Standardabweichung von 3.7kcal/mol. Bedingt durch die zu krude Berücksichtigung der sterischen Effekte zeigt das Inkrementensystem derzeit deutliche Schwächen bei der Berechnung von Komplexen mit drei PPh_3 -Liganden. Vernachlässigt man diese Komplexe bei der Berechnung der Statistik, verringert sich der durchschnittliche Fehler auf 0.3kcal/mol bei einer Standardabweichung von 1.6kcal/mol. Das Inkrementensystem sagt damit die Ligandenaustauschenergie von Komplexen mit experimentellen Liganden besser voraus als alle Dichtefunktionalrechnungen mit Modellliganden sinnvoller Größe, die im Verlauf dieser Arbeit ausprobiert wurden.

An Hand eines Testsatzes aus den Komplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$, $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{X})(\text{Y})]^+$ und *cis*- $[\text{Rh}(\text{Amin})_2(\text{Phosphan})_2]^+$ konnte festgestellt werden, dass von allen denkbaren Modellsystemen mit $\text{X}, \text{Y} = \text{NH}_3, \text{NHMe}_2, \text{mor}, \text{PH}_3, \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$ keines in der Lage war, die relative Energie der vier experimentellen Komplexe auch nur qualitativ korrekt vorherzusagen. Möchte man eine qualitativ vollständig korrekte Berechnung des experimentellen Systems erreichen, so muss man die experimentell eingesetzten Liganden verwenden. Da dies wegen der Größe der Liganden in der notwendigen Breite derzeit nicht möglich ist, wird man auf eine vollständige Abbildung der experimentellen Welt verzichten und dementsprechend die Fragen an die theoretischen Rechnungen auf die Möglichkeiten und Grenzen der handhabbaren Modellsysteme anpassen müssen.

Styrole sind eine wichtige Substratklasse für die Rh-katalysierte anti-Markovnikov-Aminierung, da sie die einfachsten einsetzbaren Substrate sind. Da (abgesehen vom Norbornadien) ein aromatischer Substituent am Olefin Voraussetzung für die Katalyse ist, bestand ein großes Interesse, die Koordinationsmöglichkeiten des Styrols in kationischen Rh(I)-Komplexen zu studieren. Es stellte sich heraus, dass bei Styrolkomplexen mit drei XH_3 -Liganden ($\text{X}=\text{N}$ oder P) diejenige Koordination die günstigste ist, die das Styrol η^2 -artig über die vinylische Doppelbindung koordiniert und so formal eine 16VE-Konfiguration herstellt. Formale 18VE-Komplexe mit einem η^4 -artig gebundenem Styrol über die vinylische Doppelbindung und eine benachbarte Doppelbindung des Phenylrings sind nur bei Ligandregimen mit mindestens zwei PH_3 -Liganden energetisch gut erreichbar. Das Bild ändert sich, wenn man statt drei nur zwei XH_3 -Liganden an das Rh koordiniert. Hier ist die η^4 -artige Koordination gegenüber der η^2 -Koordination bevorzugt, da sie nun formal die 16VE-Konfiguration herstellt. Styrolkomplexe mit zwei XH_3 -Liganden sind allerdings energetisch gegenüber den Komplexen mit drei XH_3 -Liganden so benachteiligt, dass sie, einen ausreichenden Überschuss an XH_3 vorausgesetzt, nicht auftreten sollten. Bei der Übertragung dieses Ergebnisses auf das experimentelle Umfeld ist allerdings der sterische Anspruch der experimentellen Liganden zu berücksichtigen, was weitere Studien erforderlich machen würde.

Die Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus standen von Anfang an in einem Konflikt der nur schwer zu lösen ist: die fehlenden experimentellen Daten erfordern eine systematische Untersuchung aller plausiblen Reaktionswege, was nur mit einem kleinen Modellsystem zu bewerkstelligen ist. Andererseits kann, wie an Hand der komplexchemischen Studien gezeigt, nur durch Verwendung der sehr großen, experimentell eingesetzten Liganden das experimentelle System mit ausreichender Genauigkeit in der Rechnung abgebildet werden. Es wurde daher ein zweistufiger Ansatz zur Untersuchung des Mechanismus verfolgt: in einer ersten Stufe wurden mit einem möglichst kleinen Modellsystem alle plausiblen Reaktionswege berechnet. In einer - zukünftigen - zweiten Stufe können dann die wichtigsten Schlüsselschritte aus der ersten Stufe mit großen Liganden nachgerechnet werden. Zur Untersuchung des Modellsystems wurde der Komplex $[\text{Rh}(\text{eth})(\text{NH}_3)_3]^+$ als postulierte aktive Spezies ausgewählt, da er der einfachste Komplex ist, der sowohl mit den experimentellen Daten, als auch mit den Berechnungen zur Komplexchemie in Einklang gebracht werden kann. Ausgehend von diesem aktiven Katalysator **1** wurden alle plausiblen Reaktionswege bis zum

postulierten Schlüsselintermediat **10**, eine Rh(III)-Spezies mit einem Hydrid und einem β -Aminoalkylliganden, berechnet. Der berechnete thermodynamische Mechanismus zeigt, dass alle Reaktionswege, die über einen intermolekularen Deprotonierungs-Reprotonierungsmechanismus verlaufen, energetisch so ungünstig sind, dass sie mit großer Wahrscheinlichkeit nicht ablaufen. Außerdem kann ein Außenseitenangriff durch ein externes NH_3 auf das koordinierte Olefin ausgeschlossen werden, da kein Reaktionsprodukt dieses Angriffs erhalten werden konnte. Der einzige verbliebene Reaktionsweg über eine Olefinaktivierung ist ein Einstufenmechanismus, der **1** direkt in **10** überführt. Hierbei wird die N-H Bindung eines externen NH_3 unter gleichzeitiger Bildung einer Rh-H und einer C-N Bindung in die Rh-Olefinbindung inseriert. Die berechnete Barriere für diese Reaktion beträgt $\Delta G^{\circ\#}=39.0\text{kcal/mol}$. Als Reaktionswege, die über eine Aminaktivierung verlaufen, konnten mehrere Sequenzen berechnet werden, die sich in der oxidativen Addition eines koordinierten NH_3 -Liganden (mal an vierfach- mal an fünffach-koordinierten Komplexen), sowie der Olefininsertion (mal an fünffach-, mal an sechsfach-koordinierten Spezies) unterscheiden. Abgesehen von einer energetisch ungünstigen Reaktionssequenz befindet sich der energiereichste Punkt aller Sequenzen im Übergangszustand der Olefininsertion, der je nach Sequenz 36.2-62.4kcal/mol über dem Referenzniveau $1+\text{NH}_3+\text{eth}$ liegt. Die oxidative Addition der N-H Bindung besitzt Barrieren zwischen 29.6 und 40.6kcal/mol. Die energetisch günstigste Reaktionssequenz verläuft über die Hydrido-Amido-Rh(III)-Spezies **8a** mit meridionaler Anordnung von Hydrid, Amid und Olefin, die sich durch eine intramolekulare H-Wanderung von einem Amin zum Amid in die Isomere mit facialer Anordnung umlagert. Einer dieser Komplexe mit facialer Anordnung reagiert mit einer Barriere von $\Delta G^{\circ\#}=36.2\text{kcal/mol}$ bezogen auf $1+\text{NH}_3+\text{eth}$ zur Alkylaminospezies **10a**. Wegen der geringen Energiedifferenz der maximalen Barriere des niedrigsten aminaktivierenden und des olefinaktivierenden Reaktionswegs, kann auf der Basis des berechneten Modells keine eindeutige Entscheidung zu Gunsten einer der beiden Aktivierungsmechanismen getroffen werden.

Neben den unterschiedlichen Aktivierungsmechanismen wurde auch die Entstehung des Produkts der Katalyse berechnet. Es bildet sich aus **10** entweder durch reduktive C-H Eliminierung (Hydroaminierungsprodukt) oder durch β -Hydrideliminierung (Produkt der oxidativen Aminierung). Es konnte festgestellt werden, dass ausgehend von allen Isomeren von **10**, die durch energetisch plausible Amin- oder Olefinaktivierungsrouten erhalten werden,

sowohl Übergangszustände der reduktiven, als auch der β -Eliminierung energetisch erreichbar sind. Die Barrieren sind mit 22.8-34.1kcal/mol durchweg kleiner als die Barrieren bis zur Bildung des Intermediats **10**, wobei für alle berechneten Isomere von **10** die Barriere der reduktiven Eliminierung 6-12kcal/mol kleiner als die Barriere der β -Eliminierung ist. Das Modellsystem sagt damit für alle erhaltenen Reaktionswege eine bevorzugte Bildung des Hydroaminierungsprodukts voraus.

Abschließend wurde noch die Regiochemie der berechneten Reaktionen untersucht. Hierzu wurde ein Substituent an das Olefin im Übergangszustand der Olefininsertion eingebracht. Als Substituent wurde Methyl oder Phenyl eingesetzt. Es zeigte sich, dass tendenziell eine Insertion in Markovnikov-Orientierung gegenüber der entsprechenden Insertion am Ethylen leicht bevorzugt, während eine Insertion in anti-Markovnikov-Orientierung leicht benachteiligt ist. Mit einer Ausnahme, die energetisch ungünstig liegt, sagt das Modellsystem damit für alle Reaktionswege das Markovnikov-Produkt als das kinetisch begünstigte Produkt voraus. In einer einzelnen Untersuchung zur NH_3 -Addition an $[\text{Rh}(\text{sty})(\text{NH}_3)_2]^+$ konnte der Übergangszustand eines externen NH_3 -Angriffs auf das η^4 -koordinierte Olefin gefunden werden, der ausschließlich zum anti-Markovnikov-Produkt weiterreagieren kann und der mit einer Barriere von $\Delta G^{\circ\#}=36.3\text{kcal/mol}$ energetisch gut mit den übrigen berechneten Barrieren konkurrieren kann. Möglicherweise liegt das Geheimnis der anti-Markovnikov-Orientierung der Katalyse daher in der Olefinaktivierung von η^4 -koordiniertem Styrol an unterkoordiniertem Rh(I).

Abschließend muss zu den mechanistischen Studien angemerkt werden, dass eine schlüssige Beantwortung der Ausgangsfragen nach den Ursachen der Regiochemie, der Substratspezifität, dem Aktivierungsmechanismus oder den Hintergründen der Produktverteilung nach wie vor aussteht. Eine befriedigende Antwort war angesichts der Probleme, mit denen die theoretischen Untersuchungen konfrontiert waren, auch nicht unbedingt zu erwarten. Es konnte allerdings ein solides Fundament geschaffen werden, auf dessen Basis sich mit deutlich geringerem Aufwand die zweite Stufe der mechanistischen Untersuchungen aufbauen lässt, die Antworten auf die Ausgangsfragen liefern sollten.

VII. Anhang

1. Abkürzungsverzeichnis

avg	Mittelwert
B3LYP	Dichtefunktional bestehend aus dem Becke-3-Paramter Hybridfunktional[112] in Kombination mit dem LYP-Korrelationsfunktional[109].
BP86	Dichtefunktional bestehend aus dem Becke88-Austauschfunktional[102] und dem Korrelationsfunktional nach Perdew aus dem Jahr 1986[104,105].
CCSD(T)	Coupled-Cluster-Verfahren unter Verwendung aller ein- und zweifach angeregten Konfigurationen mit einer störungstheoretischen Berücksichtigung der Dreifachanregungen
CI	Configuration-Interaction
cod	Cyclooctadien
cot	Cyclooctadien
D ₀	Bindungsdissoziationsenergie unter Berücksichtigung der elektronischen Beiträge und der ZPE, entspricht der berechneten Dissoziationsenergie bei 0K
D _e	elektronische Bindungsdissoziationsenergie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DRP	Dynamic Reaction Path
ECP	Effective Core Potential
eth	Ethylen
Exp	Experiment
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
i-Pr	<i>iso</i> -Propyl
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
L	Ligandenaustauschenergie
LDA	Local Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
mor	Morpholin
Me	Methyl
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung

nbd	Norbornadien
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
pip	Piperidin
R	Alkylrest
RI	Resolution of Identity
RT	Raumtemperatur
SCF	self consistent field
sek	sekundär
SV(P)'	modifizierte Ahlrichs SV(P) Split-Valence-Basis ohne Polarisationsfunktionen am Wasserstoff und unter Abspaltung der p-Funktion mit dem kleinsten Exponenten am Rh. Beschreibung vgl. Kapitel 4.2 Teil IV, Exponenten und Koeffizienten siehe Anhang 2.
SVP'	modifizierte Ahlrichs SVP Split-Valence-Basis unter Abspaltung der p-Funktion mit dem kleinsten Exponenten am Rh. Beschreibung vgl. Kapitel 4.2 Teil IV, Exponenten und Koeffizienten siehe Anhang 2.
sty	Styrol
tert	tertiär
thf	Tetrahydrofuran
TFA	Trifluoressigsäure
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Number
TS	Transition State
TM	Übergangsmetall
TZVP'	modifizierte Ahlrichs TZVP Split-Valence-Basis unter Abspaltung der p-Funktion mit dem kleinsten Exponenten am Rh. Beschreibung vgl. Kapitel 4.2 Teil IV, Exponenten und Koeffizienten siehe Anhang 2.
ZPE	Zero Point vibrational Energy

2. Basissätze und Pseudopotentiale

Dieser Teil des Anhangs listet die Exponenten und Kontraktionskoeffizienten der verwendeten Basissätze. Details und Literaturangaben vgl. Kapitel 4.2 Teil IV. Die Basen sind im Format des Programmpakets TURBOMOL angegeben.

SVP'-Basis

Rhodium

```
rh nik-sv(p)
# mod. Rh-SVP Basis mit 1p-Funktion
von 4p abgespalten, dh. 411->3111
*
  3 s
  7.9177440000 .14014042010165D+01
  6.8412070000 -.17975072656312D+01
  2.9598400000 -.16225754496571
  1 s
  1.3166643441 .87495110714057
  1 s
  .56907152172 1.0000000000
  1 s
  .10059695193 1.0000000000
  1 s
  .37071460798E-01 1.0000000000
  3 p
  4.1360790000 -.55183328017626
  2.9462810000 .61370533515352
  1.0792431924 .64005434538256
  1 p
  .46611217769 .25958050755066
  1 p
  .17453169991 1.0000000000
  1 p
  .041 1.0000000000
  4 d
  6.8847131641 -.15962387984517D-01
  2.3837304391 .23047555828858
  1.0184384022 .44075804027937
  .39957494644 .39567661995894
  1 d
  .13951120264 1.0000000000
*
```

```
$ecp
rh ecp-28-mwb
rh def-ecp
# relativistic Rh-ECP(MEFIT,WB),
Q=17.
# D. Andrae, U. Haeussermann, M.
Dolg, H. Stoll, H. Preuss,
# Theor. Chim. Acta 77, 123 (1990)
*
      ncore = 28      lmax = 3
f
-30.09345572 2 12.3100000
-5.21848192 2 6.1600000
s-f
225.34775353 2 11.7200000
32.82318898 2 5.8200000
30.09345572 2 12.3100000
5.21848192 2 6.1600000
p-f
158.70941159 2 10.4200000
26.44410049 2 5.4500000
30.09345572 2 12.3100000
5.21848192 2 6.1600000
d-f
62.75862572 2 8.8200000
10.97871947 2 3.8700000
30.09345572 2 12.3100000
5.21848192 2 6.1600000
*
```

Kohlenstoff am Phenylkern des PPh₃ (außer Ipso-Kohlenstoff)

```
c SZ.benzene
# c      (7s4p) / [3s1p]      {511/4}
*
  5 s
1238.4016938      .54568832082E-02
186.29004992      .40638409211E-01
42.251176346      .18025593888
11.676557932      .46315121755
3.5930506482      .44087173314
  1 s
.39486775364      1.00000000000
  1 s
.11108693045      1.00000000000
  4 p
10.580579111      .33137232946E-01
2.2458399582      .18467332281
.57241353838      .52594490852
.15206555006      .38059654676
*
```

Kohlenstoff (übrige Kohlenstoff- atome)

```
c SV
# c      (7s4p) / [3s2p]      {511/31}
# SCF energy is      -37.6411433792
# A. Schaefer, Dec. 91
*
  5 s
1238.4016938      .54568832082E-02
186.29004992      .40638409211E-01
42.251176346      .18025593888
11.676557932      .46315121755
3.5930506482      .44087173314
  1 s
.40245147363      1.00000000000
  1 s
.13090182668      1.00000000000
  3 p
9.4680970621      .38387871728E-01
2.0103545142      .21117025112
.54771004707      .51328172114
  1 p
.15268613795      1.00000000000
*
c P
# additional d-GTO
# Ref.: R. Ahlrichs 12.08.92
*
  1 d
.80 1.00
*
```

Wasserstoff am Phenylkern des PPh₃

```
h SZ.benzene
# h      (4s) / [1s]      {4}
*
  4 s
25.664958698      .13778036099E-01
3.8553489074      .99794745147E-01
.77762028959      .47323296406
.22465347060      .37297068325
*
```

Wasserstoff (übrige Wasserstoff- atome)

```
h def-SV(P)
# h      (4s) / [2s]      {31}
# SCF energy is      -.4992784057 a.u.
# H. Horn, Aug. 91
*
  3 s
13.010701      .19682158E-01
1.9622572      .13796524
.44453796      .47831935
  1 s
.12194962      1.00000000
*
h P
# additional p-GTO
# Ref.: R. Ahlrichs 13.08.92
*
  1 p
.80 1.00
*
```

Stickstoff

```

n SV
# n      (7s4p) / [3s2p]      {511/31}
# SCF energy is      -54.3329250250
# A. Schaefer, Nov. 91
*
  5   s
1712.8415853      -.53934125305E-02
257.64812677      -.40221581118E-01
58.458245853      -.17931144990
16.198367905      -.46376317823
5.0052600809      -.44171422662
  1   s
.58731856571      1.0000000000
  1   s
.18764592253      1.0000000000
  3   p
13.571470233      -.40072398852E-01
2.9257372874      -.21807045028
.79927750754      -.51294466049
  1   p
.21954348034      1.0000000000
*
n P
# additional d-GTO
# Ref.: R. Ahlrichs 12.08.92
*
  1   d
1.00      1.00
*
```

Sauerstoff

```

o SV
# o      (7s4p) / [3s2p]      {511/31}
# SCF energy is      -74.71374601625
# A. Schaefer, Jan. 92
*
  5   s
2266.1767785      -.53431809926E-02
340.87010191      -.39890039230E-01
77.363135167      -.17853911985
21.479644940      -.46427684959
6.6589433124      -.44309745172
  1   s
.80975975668      1.0000000000
  1   s
.25530772234      1.0000000000
  3   p
17.721504317      .43394573193E-01
3.8635505440      .23094120765
1.0480920883      .51375311064
  1   p
.27641544411      1.0000000000
*
o P
# additional d-GTO
# Ref.: R. Ahlrichs 12.08.92
*
  1   d
1.20      1.00
*
```

Phosphor

```

p SV
# p      (10s7p) / [4s3p]      {5311/511}
# SCF energy is      -340.59736844515
# A. Schaefer, Dec. 91
*
  5   s
8002.4795106      .57503489302E-02
1203.6813590      .43007628959E-01
273.44227031      .19363986252
76.655541517      .49651693399
23.516927435      .44983262479
  3   s
39.791683439      .95188129789E-01
4.2770343323      -.57649840368
1.6940256888      -.54239583865
  1   s
.27567674644      1.0000000000
  1   s
.10495590099      1.0000000000
  5   p
219.50755823      .92100565257E-02
51.274155030      .65409765745E-01
15.921595892      .24033730279
5.5069913481      .46318321788
1.9537719426      .37392563382
  1   p
.47803397932      1.0000000000
  1   p
.13657952621      1.0000000000
*
p P
# additional d-GTO
# Ref.: R. Ahlrichs 13.08.92, old
library.
*
  1   d
.45      1.00
*
```

TZVP'-Basis

Rhodium

```
rh nik-tzv(p)
# Nikolaus: mod. Rh-28-mwb-opt durch
# Abspalten 1p aus der 4p-Funktion
# d.h 411-->3111
*
  3 s
  7.9177440000 .14014042010165D+01
  6.8412070000 -.17975072656312D+01
  2.9598400000 -.16225754496571
  1 s
  1.3166643441 .87495110714057
  1 s
  .56907152172 1.00000000000
  1 s
  .10059695193 1.00000000000
  1 s
  .37071460798E-01 1.00000000000
  3 p
  4.1360790000 -.55183328017626
  2.9462810000 .61370533515352
  1.0792431924 .64005434538256
  1 p
  .46611217769 .25958050755066
  1 p
  .17453169991 1.00000000000
  1 p
  .037 1.00000000000
  3 d
  6.8847131641 -.15962387984517D-01
  2.3837304391 .23047555828858
  1.0184384022 .44075804027937
  1 d
  .39957494644 .39567661995894
  1 d
  .13951120264 1.00000000000
*
```

```
$ecp
rh ecp-28-mwb
rh def-ecp
# relativistic Rh-ECP(MEFIT,WB),
Q=17.
# D. Andrae, U. Haeussermann, M.
Dolg, H. Stoll, H. Preuss,
# Theor. Chim. Acta 77, 123 (1990)
*
      ncore = 28      lmax = 3
f
  -30.09345572      2      12.3100000
  -5.21848192      2      6.1600000
s-f
  225.34775353      2      11.7200000
  32.82318898      2      5.8200000
  30.09345572      2      12.3100000
  5.21848192      2      6.1600000
p-f
  158.70941159      2      10.4200000
  26.44410049      2      5.4500000
  30.09345572      2      12.3100000
  5.21848192      2      6.1600000
d-f
  62.75862572      2      8.8200000
  10.97871947      2      3.8700000
  30.09345572      2      12.3100000
  5.21848192      2      6.1600000
*
```

Wasserstoff

```
h TZV
# h (5s) / [3s] {311}
# SCF energy is -.4998098322 a.u. (virial theorem = 1.999999999)
# H. Horn, Aug. 91
*
  3 s
  34.061341 .60251978E-02
  5.1235746 .45021094E-01
  1.1646626 .20189726
  1 s
  .32723041 1.0000000
  1 s
  .10307241 1.0000000
*
h P
# additional p-GTO
# Ref.: R. Ahlrichs 13.08.92
*
  1 p
  .80 1.00
*
```

Kohlenstoff

```

c TZV
# c (11s6p) / [5s3p] {62111/411}
# SCF energy is -37.6874747896
# A. Schaefer, Aug. 93
*
  6 s
13575.349682 .22245814352E-03
2035.2333680 .17232738252E-02
463.22562359 .89255715314E-02
131.20019598 .35727984502E-01
42.853015891 .11076259931
15.584185766 .24295627626
  2 s
6.2067138508 .41440263448
2.5764896527 .23744968655
  1 s
.57696339419 1.0000000000
  1 s
.22972831358 1.0000000000
  1 s
.95164440028E-01 1.0000000000
  4 p
34.697232244 .53333657805E-02
7.9582622826 .35864109092E-01
2.3780826883 .14215873329
.81433208183 .34270471845
  1 p
.28887547253 .46445822433
  1 p
.10056823671 .24955789874
*
c P
# additional d-GTO
# Ref.: R. Ahlrichs 12.08.92
*
  1 d
.80 1.00
*
```

Stickstoff

```

n TZV
# n (11s6p) / [5s3p] {62111/411}
# SCF energy is -54.3991753741
# A. Schaefer, Aug. 93
*
  6 s
19730.800647 .21887984991E-03
2957.8958745 .16960708803E-02
673.22133595 .87954603538E-02
190.68249494 .35359382605E-01
62.295441898 .11095789217
22.654161182 .24982972552
  2 s
8.9791477428 .40623896148
3.6863002370 .24338217176
  1 s
.84660076805 1.0000000000
  1 s
.33647133771 1.0000000000
  1 s
.13647653675 1.0000000000
  4 p
49.200380510 .55552416751E-02
11.346790537 .38052379723E-01
3.4273972411 .14953671029
1.1785525134 .34949305230
  1 p
.41642204972 .45843153697
  1 p
.14260826011 .24428771672
*
n P
# additional d-GTO
# Ref.: R. Ahlrichs 12.08.92
*
  1 d
1.00 1.00
*
```

Phosphor

p TZV
 # p (14s9p) / [5s4p] {73211/6111}
 # SCF energy is -340.7095147654 #
 A. Schaefer, Aug. 93
 *

```

7 s
52426.999233 .55207164100E-03
7863.2660552 .42678595308E-02
1789.5227333 .21931529186E-01
506.27300165 .85667168373E-01
164.60698546 .24840686605
58.391918722 .46336753971
21.643663201 .35350558156
3 s
99.013837620 .21895679958E-01
30.550439817 .95650470295E-01
5.4537087661 -.29454270186
2 s
2.6503362563 1.3294381200
1.2726688867 .66109396473
1 s
.31645005203 1.00000000000
1 s
.11417466938 1.00000000000
6 p
472.27219248 .25710623052E-02
111.58882756 .20250297999E-01
35.445936418 .91580716787E-01
12.990776875 .25749454014
5.0486221658 .42862899758
1.9934049566 .34359817849
1 p
.66527284430 1.00000000000
1 p
.25516832128 1.00000000000
1 p
.90357762251E-01 1.00000000000

```

*
 p P
 # additional d-GTO
 # Ref.: R. Ahlrichs 13.08.92, old
 library.
 *

```

1 d
.45 1.00

```

*

Sauerstoff

o TZV
 # o (11s6p) / [5s3p] {62111/411}
 # SCF energy is -74.8066858170
 # A. Schaefer, Aug. 93
 *

```

6 s
27032.382631 .21726302465E-03
4052.3871392 .16838662199E-02
922.32722710 .87395616265E-02
261.24070989 .35239968808E-01
85.354641351 .11153519115
31.035035245 .25588953961
2 s
12.260860728 .39768730901
4.9987076005 .24627849430
1 s
1.1703108158 1.00000000000
1 s
.46474740994 1.00000000000
1 s
.18504536357 1.00000000000
4 p
63.274954801 .60685103418E-02
14.627049379 .41912575824E-01
4.4501223456 .16153841088
1.5275799647 .35706951311
1 p
.52935117943 .44794207502
1 p
.17478421270 .24446069663

```

*
 o P
 # additional d-GTO
 # Ref.: R. Ahlrichs 12.08.92
 *

```

1 d
1.20 1.00

```

*

Basis zur Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen nach Bühl[301]

Rhodium

```
rh nmrbasis.buehl
#
# All electron Basis from M. Buehl for NMR-Shift Calculations
#
# vgl. M Buehl, Chem. Phys. Lett, 267 (1997) , 251-57.
*
  7 s
16598539.0000000000      0.0000064000
2571618.5000000000      0.0000452000
618919.4100000000      0.0002344000
166285.0300000000      0.0011259000
49005.4300000000      0.0048203000
15527.5560000000      0.0185710000
5380.5448000000      0.0595364000
  1 s
2058.0505000000      1.0000000000
  1 s
847.3279700000      1.0000000000
  1 s
368.6491200000      1.0000000000
  1 s
165.4746200000      1.0000000000
  1 s
75.2797890000      1.0000000000
  1 s
34.7574300000      1.0000000000
  1 s
15.8815320000      1.0000000000
  1 s
7.3258019000      1.0000000000
  1 s
3.4487385000      1.0000000000
  1 s
1.5759169000      1.0000000000
  1 s
0.6992508300      1.0000000000
  1 s
0.3019020000      1.0000000000
  1 s
0.1231679600      1.0000000000
  1 s
0.0624390900      1.0000000000
  1 s
0.0298704900      1.0000000000
  5 p
15527.5560000000      0.0003172000
5380.5448000000      0.0013904000
2058.0505000000      0.0069416000
847.3279700000      0.0270636000
368.6491200000      0.0895004000
  1 p
165.4746200000      1.0000000000
  1 p
75.2797890000      1.0000000000
  1 p
34.7574300000      1.0000000000
  1 p
15.8815320000      1.0000000000
  1 p
7.3258019000      1.0000000000
  1 p
3.4487385000      1.0000000000
  1 p
1.5759169000      1.0000000000
  1 p
```

```

0.6992508300      1.0000000000
1 p
0.3019020000      1.0000000000
5 d
847.3279700000    0.0009571000
368.6491200000    0.0037615000
165.4746200000    0.0198495000
75.2797890000     0.0724753000
34.7574300000     0.2079241000
1 d
15.8815320000     1.0000000000
1 d
7.3258019000      1.0000000000
1 d
3.4487385000      1.0000000000
1 d
1.5759169000      1.0000000000
1 d
0.6992508300      1.0000000000
1 d
0.3019020000      1.0000000000
1 d
0.1231679600      1.0000000000
1 d
0.0624390900      1.0000000000
*
```

Kohlenstoff

```

c nmrbasis.buehl
#
# All electron Basis from M. Buehl
# for NMR-Shift Calculations, vgl.
# M Buehl, Chem. Phys. Lett, 267
# (1997) , 251-57.
*
5 s
4240.3098000000    0.0012152226
637.7782700000     0.0092731586
146.7453400000     0.0452792350
42.5314280000      0.1549233400
14.1848040000      0.3580834900
1 s
5.1756943000       1.0000000000
1 s
2.0072531000       1.0000000000
1 s
0.4967742200       1.0000000000
1 s
0.1534871800       1.0000000000
2 p
18.0991440000      0.0147605120
3.9769145000       0.0916493500
1 p
1.1450768000       1.0000000000
1 p
0.3618883100       1.0000000000
1 p
0.1146054800       1.0000000000
1 d
1.0000000000       1.0000000000
*
```

Stickstoff

```

n nmrbasis.buehl
#
# All electron Basis from M. Buehl
# for NMR-Shift Calculations, vgl.
# M Buehl, Chem. Phys. Lett, 267
# (1997) , 251-57.
*
5 s
6024.2736000000    0.0011603780
906.5957700000     0.0088500699
208.4478000000     0.0435041520
60.1036830000      0.1515437400
19.9733480000      0.3548706800
1 s
7.3341985000       1.0000000000
1 s
2.8938194000       1.0000000000
1 s
0.7080635000       1.0000000000
1 s
0.2158122300       1.0000000000
2 p
26.3626090000      0.0149010610
5.8777343000       0.0933382450
1 p
1.7167892000       1.0000000000
1 p
0.5459435700       1.0000000000
1 p
0.1699463400       1.0000000000
1 d
1.0000000000       1.0000000000
*
```


Phosphor

```

p nmrbasis.buehl
#
#
# All electron Basis from M. Buehl
# for NMR-Shift Calculations, vgl.
# M Buehl, Chem. Phys. Lett, 267
# (1997) , 251-57.
*
5 s
  30632.3780000000      0.0010410130
  4684.2521000000      0.0077456910
  1093.5903000000      0.0378679950
  315.2803300000      0.1374056900
  104.1176300000      0.3405349200
1 s
  38.4157240000      1.0000000000
1 s
  15.4465310000      1.0000000000
1 s
  4.6559704000      1.0000000000
1 s
  1.7588774000      1.0000000000
1 s
  0.3409469400      1.0000000000
1 s
  0.1237799300      1.0000000000
2 p
  187.7387100000      0.0122519380
  43.6335500000      0.0842491030
1 p
  13.6031690000      1.0000000000
1 p
  4.7660461000      1.0000000000
1 p
  1.7426185000      1.0000000000
1 p
  0.4192030500      1.0000000000
1 p
  0.1245139400      1.0000000000
1 d
  0.3500000000      1.0000000000
1 d
  1.4000000000      1.0000000000

```

*

Wasserstoff

```

h nmrbasis.buehl
#
#
# All electron Basis from M. Buehl
# for NMR-Shift Calculations, vgl.
# M Buehl, Chem. Phys. Lett, 267
# (1997) , 251-57.
*
2 s
  4.5003800000      .704800000000E-01
  .681277000000      .407890000000
1 s
  .151374000000      .647670000000

```

*

Sauerstoff

```

o nmrbasis.buehl
#
#
# All electron Basis from M. Buehl
# for NMR-Shift Calculations, vgl.
# M Buehl, Chem. Phys. Lett, 267
# (1997) , 251-57.
*
5 s
  8046.1590000000      0.0011346040
  1211.9849000000      0.0086365429
  279.5249100000      0.0422978660
  80.9329960000      0.1476031100
  26.9342700000      0.3514763900
1 s
  9.8393320000      1.0000000000
1 s
  3.8340374000      1.0000000000
1 s
  0.9568114300      1.0000000000
1 s
  0.2889960400      1.0000000000
2 p
  34.9066140000      0.0156176890
  7.8465639000      0.0982810280
1 p
  2.3049855000      1.0000000000
1 p
  0.7220567000      1.0000000000
1 p
  0.2152587800      1.0000000000
1 d
  1.0000000000      1.0000000000

```

*

3. Berechnete Geometrien und Energien

Die Geometriedaten der berechneten Minima und Übergangszustände aus dem Ergebniskapitel 4 sind dieser Arbeit in Form eines elektronischen Anhangs beigelegt. Die Daten werden in Form eines komprimierten ZIP-Archivs in der Datei ‚Geometriedaten_Minima.zip‘ vorgehalten. Pro Struktur existiert eine Datei in dem Archiv. Als Dateiname wird der Molekülname aus Teil V Kapitel 4 verwendet. Die Datei enthält die kartesischen xyz-Koordinaten der Verbindung im Minnesota xyz-Format (Zeile 1: Anzahl an Atomen, Zeile 2: Kommentar, alle weiteren Zeilen je ein Atom mit Atomsymbol und x,y,z Koordinaten in kartesischen Koordinaten in Å). In der Kommentarzeile befinden sich die Absolutenergie in Hartree auf BP86/TZVP Niveau.

VIII. Literaturverzeichnis

1. D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th Edition ed, CRC Press, Boca Raton, Boston, London, New York, Washington DC, **1999**.
2. S.G. Lias, J.E. Barmess, L.J. F., H.J. L., R.D. Levin, and W.G. Mallard, "Gas-Phase Ion an Neutral Thermochemistry", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Supplement No. 1.
3. Beilstein Institut für Literatur der Organischen Chemie (Frankfurt Main), *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, Springer 1975-87, Berlin etc.
4. P.T. Anastas and J.C. Warner, *Green chemistry theory and practice*, Oxford University Press, Oxford, **2000**.
5. A.S. Matlack, *Introduction to green chemistry*, Marcel Dekker, New York, **2001**.
6. "Green Chemistry", J. Clark (Ed.), Royal Society of Chemistry, see <http://www.rsc.org/is/journals/current/green/greenpub.htm>.
7. B.M. Trost, "The Atom Economy – A Search for Synthetic Efficiency", *Science* **1991**, *254*, 1471–77.
8. R.T. Baker and W. Tumas, "Homogeneous catalysis - Toward greener chemistry", *Science* **1999**, *284*, 1477-79.
9. B. Cornils and W.A. Herrmann eds., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. VCH, Weinheim, **1996**.
10. L.S. Hegedus and H.-G. Schmalz, *Organische Synthese mit Uebergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**.
11. R. Taube, "Reaction with Nitrogen Compounds: Hydroamination" in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils and W.A. Herrmann (Eds), **1996**, Vol. 1, VCH, Weinheim, 507–20.
12. J.-J. Brunet and D. Neibecker, "Catalytic hydroamination of unsaturated carbon–carbon bonds" in *Catalytic Heterofunctionalizations*, A. Togni and H. Grützmaier (Eds), **2001**, Wiley-VCH, Weinheim, 91-141.
13. T.E. Müller and M. Beller, "Metal-Initiated Amination of Alkenes and Alkynes", *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675–703.
14. D. Savoia, "Amination Reactions Assisted or Catalyzed by Transition Metals" in *Stereoselective Synthesis*, 4th ed., G. Helmchen, R.W. Hoffmann, J. Mulzer, and E. Schaumann (Eds), **1996**, Thieme, Stuttgart, 5356–94.
15. D.M. Roundhill, "Homogeneously catalyzed amination of alkenes", *Catal. Today* **1997**, *37*, 155–65.
16. D.M. Roundhill, "Transition Metal and Enzyme Catalyzed Reactions involving Reactions with Ammonia and Amines", *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1–25.
17. J.-J. Brunet, "Hydroamination of alkenes. Amidorhodium catalysts", *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 111–18.
18. M.B. Gasc, A. Lattes, and J.J. Perie, "Amination of Alkenes", *Tetrahedron* **1983**, *39*, 703–31.

19. J.-J. Brunet, D. Neibecker, and F. Niedercorn, "Functionalisation of Alkenes: Catalytic Amination of Monoolefins", *J. Mol. Catal.* **1989**, *49*, 235–59.
20. M. Nobis and B. Drießen-Hölscher, "Neuere Entwicklungen bei übergangsmetallkatalysierten intermolekularen Hydroaminierungen - ein Durchbruch?" *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4105-08.
21. D. Steinborn and R. Taube, "Zur Komplexxkatalyse der Aminomethylierung und Aminierung von Olefinen", *Z. Chem.* **1986**, *26*, 349-59.
22. E. Haak and S. Doye, "Katalytische Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen", *ChiUZ* **1999**, *33*, 297–303.
23. F. Ullmann, W. Gerhartz, Y.S. Yamamoto, F.T. Campbell, R. Pfefferkorn, and J.F. Rounsaville, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, **1985**, VCH, Weinheim.
24. R.E. Kirk, D.F. Othmer, J.I. Kroschwitz, and M. Howe-Grant, *Encyclopedia of chemical technology*, 4th ed, Wiley, New York, **1991**.
25. J. Haggin, "Chemists Seek Greater Recognition for Catalysis", *Chem. Eng. News* **1993**, *71*, 23-27.
26. M. Beller, M. Eichberger, and H. Trauthwein, "Anti-Markovnikov Funktionalisierung von Olefinen: Rhodiumkatalysierte Oxidative Aminierungen von Styrolen", *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2306-08.
27. H. Trauthwein, *Rhodiumkatalysierte Anti-Markownikow-Aminierung von Olefinen*, Dissertation, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der TU München, **1998**.
28. C.G. Hartung, *Katalytische Aminierung von Alkenen und Alkinen*, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock, **2001**.
29. A. Szabo and N.S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, 1st. ed, McGraw-Hill, New York, **1989**.
30. I.N. Levine, *Quantum chemistry*, 5th ed, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., **2000**.
31. F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, Wiley, Chichester ; New York, **1999**.
32. J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle eine Einführung*, Teubner, Stuttgart, **1994**.
33. W. Kutzelnigg, *Einführung in die theoretische Chemie*, VCH, Weinheim, **1975**, 2 Bände.
34. H.-H. Schmidtke, *Quantenchemie*, VCH, Weinheim,Basel, **1994**.
35. R.G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*. International series of monographs on chemistry ; 16, Oxford University Press, New York, Oxford, **1989**.
36. W. Koch and M.C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, Wiley-VCH, Weinheim ; New York, **2000**.
37. F. Metz and U. Anders, *Grundlagen der Quantenchemie*, in *Script zur Vorlesung 'Grundlagen der Quantenchemie' an der Uni Konstanz*, **1992**.
38. E. Schrödinger, "Quantisierung als Eigenwertproblem", *Annalen der Physik* **1926**, *79*, 361-76.

39. W. Yang and J.M. Pérez-Jordá, "Linear Scaling Methods for Electronic Structure Calculations" in *Encyclopedia of computational chemistry*, N.L. Allinger and P.v.R. Schleyer (Eds), **1998**, Vol. 2, Wiley, Chichester, 1496-513.
40. S. Goedecker, "Linear scaling electronic structure methods", *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1085-123.
41. W. Klopper, W. Thiel, and H.J. Werner, "Theoretische Chemie 1997", *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, *46*, 196-203.
42. W. Kutzelnigg and P. von Herigonte, "Electron correlation at the dawn of the 21st century" in *Advances in Quantum Chemistry*, **2000**, Vol. 36, 185-229.
43. C.J. Barden and H.F. Schaefer, "Quantum chemistry in the 21st century", *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1406-23.
44. M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Annalen der Physik* **1927**, *84*, 457-84.
45. A. Lüchow, J.B. Anderson, and D. Feller, "Improved estimates of the total correlation energy in the ground state of the water molecule", *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 7706-08.
46. V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems", *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126-48.
47. D.R. Hartree, "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I: Theory and Methods", *Proc. Camb. Phil. Soc* **1928**, *24*, 89-110.
48. D.R. Hartree, "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I: Results and Discussion", *Proc. Camb. Phil. Soc* **1928**, *24*, 111-32.
49. C.C.J. Roothaan, "New Developments in Molecular Orbitals Theory", *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69-89.
50. G.G. Hall, "The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency 8. A Method of Calculating Ionization Potentials", *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1951**, *205*, 541-52.
51. M. Klessinger, *Elektronenstruktur organischer Moleküle Grundbegriffe quantenchemischer Betrachtungsweisen*, Verlag Chemie, Weinheim [etc], **1982**.
52. W.J. Hehre, *Ab initio molecular orbital theory*, Wiley, New York [etc], **1986**.
53. G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A.W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Feldkamp, and S.F. Vyboishchikov, "Pseudopotential Calculations of Transition Metal Compounds: Scope and Limitations" in *Reviews in Computational Chemistry*, K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd (Eds), **1996**, Vol. 8, VCH Publishers, New York, 63-144.
54. L. Verselius, T. Ziegler, E.J. Baerends, and R. W, "Energetics of Intermediates and Reaction Steps Involved in the Hydroformylation Reaction Catalyzed by HCo(CO)_4 - a Theoretical Study based on Density Functional Theory", *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2018-25.
55. U. Pidun, *Quantenchemische Untersuchungen zum Mechanismus der HRh(CO)_4 -katalysierten CO-Hydrierung*, Dissertation, Fachbereich Chemie der Philipps Universität Marburg, **1997**.

56. A. Veillard, "Ab Initio Calculations of Transition-Metal Organometallics: Structure and Molecular Properties", *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 743-66.
57. W.J. Hehre, R. Ditchfield, and J.A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods I. Use of Gaussian Expansions of Slater Type Atomic Orbitals", *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657-64.
58. J.S. Binkley, J.A. Pople, and W.J. Hehre, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods 21. Small Split-Valence Basis Sets for the 1st Row Elements", *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939-47.
59. W.J. Hehre, R. Ditchfield, and J.A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules", *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-61.
60. R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, and J.A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods 20. Basis Set for Correlated Wave Functions", *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-54.
61. M.J. Frisch, J.A. Pople, and J.S. Binkley, "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian-Basis Sets", *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265-69.
62. A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, "Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr", *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-77.
63. A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs, "Fully Optimized Contracted Gaussian-Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr", *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-35.
64. P.J. Hay and W.R. Wadt, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg", *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-83.
65. W.R. Wadt and P.J. Hay, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi", *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-97.
66. P.J. Hay and W.R. Wadt, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals", *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
67. M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss, "Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements", *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866-72.
68. D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, "Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements", *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-41.
69. W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, "Ab initio pseudopotentials for Hg through Rn I. Parameter sets and atomic calculations", *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 1245-63.
70. A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, and H. Preuss, "Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13-17", *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431-41.

-
71. C. Möller and M.S. Plesset, "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems", *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618-622.
 72. N. Fröhlich, *Quantenchemische Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Rhodium-katalysierten Hydrierung von CO*, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie der Philipps Universität Marburg, **1998**.
 73. R.J. Bartlett and J.F. Stanton, "Applications of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial" in *Reviews in Computational Chemistry*, K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd (Eds), **1994**, Vol. *5*, VCH Publishers, New York, 65-162.
 74. T.D. Crawford and H.F. Schaefer, "An introduction to coupled cluster theory for computational chemists" in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol *14*, **2000**, Vol. *14*, 33-136.
 75. T. Helgaker, W. Klopper, A. Halkier, L. Keld, K.L. Bak, P. Jorgensen, and J. Olsen, "Highly Accurate Ab Initio Computation of Thermochemical Data" in *Quantum-mechanical prediction of thermochemical data*, J. Cioslowski (Ed.), **2001**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht ; Boston, 1 - 28.
 76. G.E. Scuseria and T.J. Lee, "Comparison of Coupled-Cluster methods which include the effects of connected triple excitations", *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5851-55.
 77. K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, and M. Head-Gordon, "A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories", *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479-83.
 78. K.L. Bak, P. Jorgensen, J. Olsen, T. Helgaker, and J. Gauss, "Coupled-cluster singles, doubles and triples (CCSDT) calculations of atomization energies", *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 116-22.
 79. D. Feller and D.A. Dixon, "Extended benchmark studies of coupled cluster theory through triple excitations", *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3484-96.
 80. D. Feller and J.A. Sordo, "Performance of CCSDT for diatomic dissociation energies", *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 485-93.
 81. D. Feller and J.A. Sordo, "A CCSDT study of the effects of higher order correlation on spectroscopic constants. I. First row diatomic hydrides", *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5604-10.
 82. T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga, "Basis-set convergence of correlated calculations on water", *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9639-46.
 83. N. Fröhlich and G. Frenking, "Theoretical Prediction of Bond Dissociation Energies for Transition Metal Compounds and Main Group Complexes with Standard Quantum-Chemical Methods" in *Quantum-mechanical prediction of thermochemical data*, J. Cioslowski (Ed.), **2001**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht ; Boston, 199-233.
 84. W. Kohn and L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133-38.
 85. P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864-71.
 86. E.K.U. Gross and R.M. Dreizler, *Density functional theory an approach to the quantum many-body problem*, Springer, Berlin, **1990**.

87. M. Levy, "Universal Variational Functionals of Electron Densities, First-Order Density Matrices, Natural Spin-Orbitals and Solution of the v-Representability Problem", *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1979**, 6062-65.
88. L.H. Thomas, "The Calculation of Atomic Fields", *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, 23, 542-48.
89. E. Fermi, "Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune Proprietà dell' Atomo I.", *Atti Accad. Lincei* **1927**, 6, 602-7.
90. E.J. Baerends, "Perspective on "Self-consistent equations including exchange and correlation effects" - Kohn W, Sham LJ (1965) Phys Rev A 140 : 133-1138", *Theor. Chem. Acc.* **2000**, 103, 265-69.
91. P.R.T. Schipper, O.V. Gritsenko, and E.J. Baerends, "One-determinantal pure state versus ensemble Kohn-Sham solutions in the case of strong electron correlation: CH₂ and C₂", *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 329-43.
92. P.R.T. Schipper, O.V. Gritsenko, and E.J. Baerends, "Benchmark calculations of chemical reactions in density functional theory: Comparison of the accurate Kohn-Sham solution with generalized gradient approximations for the H₂+H and H₂+H₂ reactions", *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 4056-67.
93. S.G. Wang and W.H.E. Schwarz, "Simulation of nondynamical correlation in density functional calculations by the optimized fractional orbital occupation approach: Application to the potential energy surfaces of O₃ and SO₂", *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 4641-48.
94. F.M. Bickelhaupt and E.J. Baerends, "Kohn-Sham density functional theory: Predicting and understanding chemistry" in *Reviews in Computational Chemistry*, **2000**, Vol. 15, VCH Publishers, New York, 1-86.
95. T. Ziegler, "Approximate Density Functional Theory as a Practical Tool in Molecular Energetics and Dynamics", *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651-67.
96. J.C. Slater, "A Simplification of the Hartree-Fock Method", *Physics Review* **1951**, 81, 385-90.
97. P.A.M. Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the 'Thomas Atom'", *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, 26, 376-85.
98. D.M. Ceperley, "Ground State of the Fermion One-Component Plasma: A Monte Carlo Study in Two and Three Dimensions", *Phys. Rev. B* **1978**, 18, 3126-38.
99. D.M. Ceperley and B.J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method", *Physics Review Letters* **1980**, 45, 566-69.
100. S.J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis", *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200-11.
101. R.H. Hertwig and W. Koch, "On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP?" *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 268, 345-51.
102. A.D. Becke, "Density-Functional Exchange-Energy Approximations With Correct Asymptotic Behaviour", *Physics Reviews A* **1988**, 38, 3098-100.
103. R. Vanleeuwen and E.J. Baerends, "Exchange-Correlation Potential with Correct Asymptotic-Behavior", *Physical Review A* **1994**, 49, 2421-31.

-
104. J.P. Perdew, "Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822-24.
 105. J.P. Perdew, "Erratum", *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.
 106. D.C. Langreth and M.J. Mehl, "Beyond the Local Density Approximation in Calculations of Ground-State Electronic Properties", *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 1809-34.
 107. D.C. Langreth and J.P. Perdew, "Theory of Non-Uniform Electronic Systems 1. Analysis of the Gradient Approximation and a Generalization that Works", *Phys. Rev. B* **1980**, 21, 5469-93.
 108. J.P. Perdew and A. Zunger, "Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems", *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 5048.
 109. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density", *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-89.
 110. R. Colle and O. Salvetti, "Approximate Calculation of the Correlation Energy for the Closed Shells", *Theor. Chim. Acta* **1975**, 37, 329-34.
 111. A.D. Becke, "A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories", *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372-77.
 112. A.D. Becke, "Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange", *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-52.
 113. J.P. Perdew and S.G. Wang, "Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron Gas Correlation Energy", *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
 114. P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, and M.J. Frisch, "Ab-Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular- Dichroism Spectra Using Density-Functional Force-Fields", *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623-27.
 115. O. Treutler and R. Ahlrichs, "Efficient Molecular Numerical-Integration Schemes", *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346-54.
 116. K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser, and R. Ahlrichs, "Auxiliary Basis-Sets to Approximate Coulomb Potentials", *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283-89.
 117. K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser, and R. Ahlrichs, "Auxiliary Basis-Sets to Approximate Coulomb Potentials (Vol 240, Pg 283, 1995)", *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652-60.
 118. K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, and R. Ahlrichs, "Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials", *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119-24.
 119. B.G. Johnson, P.M.W. Gill, and J.A. Pople, "The Performance of a Family of Density Functional Methods", *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5612-26.
 120. C.W. Bauschlicher, "A Comparison of the Accuracy of Different Functionals", *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 246, 40-44.
 121. A.C. Scheiner, J. Baker, and J.W. Andzelm, "Molecular energies and properties from density functional theory: Exploring basis set dependence of Kohn-Sham equation using several density functionals", *J. Comput. Chem.* **1997**, 18, 775-95.

122. P.C. Redfern, J.P. Blaudeau, and L.A. Curtiss, "Assessment of modified Gaussian-2 (G2) and density functional theories for molecules containing third-row atoms Ga-Kr", *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8701-05.
123. G. Frenking and T. Wagener, "Transition Metal Chemistry" in *Encyclopedia of computational chemistry*, P.v.R. Schleyer (Ed.), **1998**, Wiley, Chichester [etc.].
124. M. Diedenhofen, T. Wagener, and G. Frenking, "The Accuracy of Quantum Chemical Methods for the Calculation of Transition Metal Compounds" in *Computational organometallic chemistry*, T.R. Cundari (Ed.), **2001**, Dekker, New York, 69-121.
125. T. Ziegler, "Tools of the trade in modeling inorganic reactions. From balls and sticks to HOMO's and LUMO's", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 642-52.
126. T. Helgaker, J. Gauss, P. Jorgensen, and J. Olsen, "The prediction of molecular equilibrium structures by the standard electronic wave functions", *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6430-40.
127. K.L. Bak, J. Gauss, P. Jorgensen, J. Olsen, T. Helgaker, and J.F. Stanton, "The accurate determination of molecular equilibrium structures", *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6548-56.
128. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, and J.A. Pople, "Gaussian-2 Theory for Molecular-Energies of 1st-Row and 2nd-Row Compounds", *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221-30.
129. S. Niu and M.B. Hall, "Theoretical Studies on Reactions of Transition-Metal Complexes", *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353-405.
130. C.W. Bauschlicher and P. Maitre, "Theoretical-Study of the First Transition Row Oxides and Sulfides", *Theor. Chim. Acta* **1995**, *90*, 189-203.
131. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, and J.A. Pople, "Investigation of the use of B3LYP zero-point energies and geometries in the calculation of enthalpies of formation", *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *270*, 419-26.
132. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, and J.A. Pople, "Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of ionization potentials and electron affinities", *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 42-55.
133. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, and J.A. Pople, "Assessment of Gaussian-3 and density functional theories for a larger experimental test set", *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7374-83.
134. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, and D.J. Frurip, "Theoretical methods for computing enthalpies of formation of gaseous compounds" in *Reviews in Computational Chemistry, Vol 15*, **2000**, Vol. *15*, 147-211.
135. K.L. Bak, P. Jorgensen, J. Olsen, T. Helgaker, and W. Klopper, "Accuracy of atomization energies and reaction enthalpies in standard and extrapolated electronic wave function/basis set calculations", *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9229-42.
136. M. Sodupe, V. Branchadell, M. Rosi, and C.W. Bauschlicher, "Theoretical study of M^+-CO_2 and $OM+CO$ systems for first transition row metal atoms", *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7854-59.

-
137. A. Ricca and C.W. Bauschlicher, "Successive OH binding energies of $M(OH)_n^+$ for $n=1-3$ and $M=Sc, Ti, V, Co, Ni$, and Cu ", *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8949-55.
 138. W. Koch and M.C. Holthausen, in *A chemist's guide to density functional theory*, **2000**, Wiley-VCH, Weinheim ; New York, 163.
 139. H.B. Schlegel, "Optimization of Equilibrium Geometries and Transitions Structures", *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214-18.
 140. H.B. Schlegel, "Estimating the Hessian for gradient-type Geometry Optimizations", *Theor. Chim. Acta* **1984**, *66*, 333-40.
 141. J. Baker, "An Algorithm for the Location of Transition States", *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 385-95.
 142. J. Baker, "An Algorithm for Geometry Optimization Without Analytical Gradients", *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 563-74.
 143. C. Peng and H.B. Schlegel, *Israelian Journal of Chemistry* **1993**, *33*, 449.
 144. S. Bell and J.S. Crighton, "Locating Transition States", *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 2464-75.
 145. K. Fukui, "A Formulation of the Reaction Coordinate", *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161-63.
 146. K. Fukui, "The Path of Chemical Reactions: the IRC Approach", *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363-68.
 147. C. Gonzalez and H.B. Schlegel, "An Improved Algorithm for Reaction Path Following", *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154-61.
 148. C. Gonzalez and H.B. Schlegel, "Reaction Path Following in Mass-weighted Internal Coordinates", *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523-27.
 149. C. Gonzalez and H.B. Schlegel, "Improved Algorithms for Reaction Path Following: Higher-Order Implicit Algorithms", *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5853-60.
 150. J.J.P. Steward, L.P. Davis, and L.W. Burggraf, "Semi-Empirical Calculation of Molecular Trajectories: Aethod and Applications to some Molecular Systems", *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 1117.
 151. A.P. Scott and L. Radom, "Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree- Fock, Moller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors", *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502-13.
 152. N.F. Ramsey, "Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules", *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 699-703.
 153. N.F. Ramsey, "Chemical Effects in Nuclear Magnetic Resonance and in Diamagnetic Susceptibility", *Phys. Rev.* **1952**, *86*, 243-246.
 154. D.B. Chesnut, "The Ab Initio Computation of Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shielding", *Reviews in Computational Chemistry* **1996**, *8*, 245-97.
 155. U. Fleischer, C. van Wüllen, and W. Kutzelnigg, "NMR Chemical Shift Computation: Ab initio" in *Encyclopedia of computational chemistry*, N.L. Allinger and P.v.R. Schleyer (Eds), **1998**, Vol. 3, Wiley, Chichester [etc.], 1827-35.

156. M. Bühl, "NMR Chemical Shift Computation: Structural Applications" in *Encyclopedia of computational chemistry*, N.L. Allinger and P.v.R. Schleyer (Eds), **1998**, Vol. 3, Wiley, Chichester [etc.], 1835-45.
157. M. Kaupp, V.G. Malkin, and O.L. Malkina, "NMR of Transition Metal Compounds" in *Encyclopedia of computational chemistry*, N.L. Allinger and P.v.R. Schleyer (Eds), **1998**, Vol. 3, Wiley, Chichester [etc.], 1857-66.
158. W. Kutzelnigg, U. Fleischer, and M. Schindler, "The IGLO Method: Ab Initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities" in *NMR Basis Principles and Progress*, P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfield, and J. Seeling (Eds), **1990**, Vol. 23, Springer, Heidelberg, 165.
159. F. London, "Quantum Theory of Interatomic Currents in Aromatic Compounds", *J. Phys. Radium* **1937**, 8, 397.
160. P.W. Atkins, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, [Korrigierter Nachdruck] ed, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg [etc.], **1996**, XI, 533.
161. G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Vierte, völlig überarb. und erw. Aufl. ed, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
162. J.F. Hartwig, "Übergangsmetall-katalysierte Synthese von Arylaminen und Arylethern aus Arylhalogeniden und -triflaten: Anwendungen und Reaktionsmechanismus", *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2154-77.
163. K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, and H. Butenschön, *Organische Chemie*, 3. ed, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
164. F.A. Carey, R.J. Sundberg, and H.J. Schäfer, *Organische Chemie ein weiterführendes Lehrbuch*, VCH, Weinheim Basel, **1995**.
165. J. March and M. Smith, *March's advanced organic chemistry reactions, mechanisms, and structure*, 5th ed, Wiley, New York, **2001**.
166. H.G.O. Becker, *Organikum organisch-chemisches Grundpraktikum*, 17th ed, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1988**, 751S.
167. V.V. Markovnikov, *C. R. Acad. Sci.* **1875**, 81, 668.
168. N. Isenberg and M. Gridinic, "A Modern Look at Markovnikov's Rule and Peroxide Effect", *J. Chem. Edu.* **1969**, 46, 601-05.
169. J. Kemper, *Intermolekulare Radikalische Hydroaminierung von Olefinen*, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie der Universität Marburg, **2002**.
170. B.W. Howk, E.L. Little, S.L. Scott, and G.M. Whitman, "Alkali Metal-catalyzed Amination of Olefins", *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1899-902.
171. G.P. Pez and J.E. Galle, "Metal amide catalyzed amination of olefins", *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1917-26.
172. R. Stroh, J. Ebersberger, and H. Haberland, "Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie: 7. Alkylierung aromatischer Amine", *Angew. Chem.* **1957**, 69, 124-31.
173. J. Wollensak and R.D. Closson, *Org. Syn.* **1963**, 43, 45.
174. H. Lehmkuhl and D. Reinehr, "Katalytische Reaktionen von Aminen mit Olefinen", *J. Organomet. Chem.* **1973**, 55, 215-21.

-
175. R. Wegler and G. Pieper, "Über die Anlagerung von Aminen an Styrol. Eine einfache Methode zur Darstellung von N-substituierten β -Phenyläthylaminen", *Chem. Ber.* **1950**, *83*, 1-6.
176. R.J. Schlott, J.C. Falk, and J. Narducy, "Lithium Amide Catalyzed Amine-Olefin Addition Reactions", *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4243-45.
177. M. Maeda, Y. Nitadori, and T. Tsuruta, "Synthesis of New Monomers Having a Secondary Amino Group by Lithium Acrylamide Catalyzed Addition Reactions of Amines with 1,4-Divinylbenzene", *Macromol. Chem.* **1980**, *181*, 2245-50.
178. T. Narita, T. Yamaguchi, and T. Tsuruta, "An Addition Reaction of Diethylamine to Styrene Catalyzed by Lithium Diethylamide", *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1973**, *46*, 3825-28.
179. C. Breindl, *Basenkatalysierte und Basenvermittelte C-N und C-O Kupplungsreaktionen von Arylolefinen und Arylhalogeniden*, Dissertation, Naturwissenschaftlich-technische Fakultät der TU München, **1999**.
180. M. Beller and C. Breindl, "Anti-Markovnikov-functionalizations of unsaturated compounds part 3 - Base-catalyzed hydroamination of aromatic olefins - An efficient route to 1-aryl-4-(arylethyl)piperazines", *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6359-68.
181. M. Beller, C. Breindl, T.H. Riermeier, M. Eichberger, and H. Trauthwein, "Basenkatalysierte Synthese von N-(2-arylethyl)anilinen basenvermittelte Dominosynthese von 2,3-dihydroindolen", *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3571-73.
182. M. Beller and C. Breindl, "Base-catalyzed amination of olefins: an example of an environmentally friendly synthesis of amines", *Chemosphere* **2001**, *43*, 21-26.
183. D. Steinborn, B. Thies, I. Wagner, and R. Taube, "Über die metallamidkatalysierte Umsetzung von sekundären Aminen mit Ethen", *Z. Chem.* **1989**, *29*, 333-34.
184. M.R. Gagné, C.L. Stern, and T.J. Marks, "Organolanthanide-Catalyzed Hydroamination. A Kinetic, Mechanistic, and Diastereoselectivity Study of the Cyclization of N-Unprotected Amino Olefins", *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275-94.
185. M.R. Gagné, S.P. Nolan, and T.J. Marks, "Organolanthanide-Centered Hydroamination/Cyclization of Aminolefins. Expedient Oxidative Access to Catalytic Cycles", *Organometallics* **1990**, *9*, 1716-18.
186. M.R. Gagné and T.J. Marks, "Organolanthanide Catalyzed Hydroamination. Facile Regiospecific Cyclization of Unprotected Amino-Olefins", *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108-09.
187. Y.K. Kim, T. Livinghouse, and J.E. Bercaw, "Intramolecular alkene hydroaminations catalyzed by simple amido derivatives of the Group 3 metals", *Tet. Lett.* **2001**, *42*, 2933-35.
188. C.M. Haar, C.L. Stern, and T.J. Marks, "Coordinative unsaturation in chiral organolanthanides. Synthetic and asymmetric catalytic mechanistic study of

- organoyttrium and -lutetium complexes having pseudo-meso $\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_3)(\eta^5\text{-R}^*\text{C}_5\text{H}_3)$ ancillary ligation", *Organometallics* **1996**, *15*, 1765-84.
189. M.A. Giardello, V.P. Conticello, L. Brard, M. Sabat, A.L. Rheingold, C.L. Stern, and T.J. Marks, "Chiral Organolanthanides Designed for Asymmetric Catalysis - Synthesis, Characterization, and Configurational Interconversions of Chiral, C_1 -Symmetrical Organolanthanide Halides, Amides, and Hydrocarbyls", *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10212-40.
190. M.A. Giardello, V.P. Conticello, L. Brard, M.R. Gagné, and T.J. Marks, "Chiral Organolanthanides Designed for Asymmetric Catalysis. A Kinetic and Mechanistic Study of Enantioselective Olefin Hydroamination/Cyclisation and Hydrogenation by C_1 -Symmetric $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{C}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{R}^*)\text{Ln}$ Complexes where $\text{R}^* = \text{Chiral Auxiliary}$ ", *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10241-54.
191. J.S. Ryu, T.J. Marks, and F.E. McDonald, "Organolanthanide-catalyzed intramolecular hydroamination/cyclization of amines tethered to 1,2-disubstituted alkenes", *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3091-94.
192. Y.W. Li and T.J. Marks, "Diverse mechanistic pathways and selectivities in organo-f- element-catalyzed hydroamination. Intermolecular organolanthanide-catalyzed alkyne and alkene hydroamination", *Organometallics* **1996**, *15*, 3770-72.
193. Y.W. Li and T.J. Marks, "Organolanthanide-catalyzed intramolecular hydroamination/cyclization of aminoalkynes", *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9295-306.
194. M.R. Douglass, C.L. Stern, and T.J. Marks, "Intramolecular hydrophosphination/cyclization of phosphinoalkenes and phosphinoalkynes catalyzed by organolanthanides: Scope, selectivity, and mechanism", *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10221-38.
195. A. Haskel, T. Straub, and M.S. Eisen, "Organoactinide-catalyzed intermolecular hydroamination of terminal alkynes", *Organometallics* **1996**, *15*, 3773-75.
196. T. Straub, A. Haskel, T.G. Neyroud, M. Kapon, M. Botoshansky, and M.S. Eisen, "Intermolecular hydroamination of terminal alkynes catalyzed by organoactinide complexes. Scope and mechanistic studies", *Organometallics* **2001**, *20*, 5017-35.
197. C. Hahn, A. Vitagliano, F. Giordano, and R. Taube, "Coordination of Olefins and N-Donor Ligands at the Fragment [2,6-Bis((diphenylphosphino)methyl)pyridine]palladium(II). Synthesis, Structure, and Amination of the New Dicationic Complexes $(\text{Pd}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CHR})(\text{BF}_4))_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$)", *Organometallics* **1998**, *17*, 2060-66.
198. C. Hahn, J. Sieler, and R. Taube, "Complex catalysis .49. On the coordination of olefins and secondary amines at the cationic 2,6-bis(diphenylphosphanylmethyl)pyridine rhodium(I) fragment $\text{Rh}(\text{PNP})^+$ - Synthesis and characterization of $\text{Rh}(\text{PNP})(\text{L}) \text{X}$ ($\text{L} = \text{ethylene, styrene, HNR}_2$; $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{CF}_3\text{SO}_3$)", *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 939-45.
199. J.A. Kerr, "Bond Dissociations Energies by Kinetic Methods", *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 465-500.

-
200. D.G. Musaev and K. Morokuma, "Ab Initio Molecular Orbital Study of the Mechanism of H–H, C–H, N–H, O–H, and Si–H Bond Activation on Transient Cyclopentadienylcarbonylrhodium", *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 799–805.
201. J.N. Armor, "Homogeneous Dehydrogenation of Amines by μ -(η^1 : η^5 -Cyclopentadienyl, tris(η -cyclopentadienyl) dititanium", *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 203–12.
202. A.L. Casalnuovo, J.C. Calabrese, and D. Milstein, "N–H Activation. 1. Oxidative Addition of Ammonia to Iridium(I). Isolation, Structural Characterization, and Reactivity of Amidoiridium Hydrides", *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 971–73.
203. A.L. Casalnuovo, J.C. Calabrese, and D. Milstein, "Rational Design in Homogeneous Catalysis. Ir(I)-Catalyzed Addition of Aniline to Norbornylene via N–H Activation", *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6738–44.
204. M. Schulz and D. Milstein, "N–H *vs.* C–H Activation; a Major Ligand Size Effect", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 318–19.
205. G.L. Hillhouse and J.E. Bercaw, "Reactions of Water and Ammonia with Bis(pentamethylcyclopentadienyl) Complexes of Zirconium and Hafnium", *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5472–78.
206. F.T. Ladipo and J.S. Merola, "Oxidative Addition of N–H Bonds to Iridium: Synthesis and Structure of (Heterocyclic amine)iridium Hydride Complexes", *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4172–73.
207. M.S. Driver and J.F. Hartwig, "General N–H Activation of Primary Alkylamines by a Late Transition-Metal Complex", *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4206–07.
208. R. Kölliker and D. Milstein, "Leichte Spaltung der N-H Bindung von Amoniak", *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 724–26.
209. Y.C. Lin, A. Mayr, C.B. Knobler, and H.D. Kaesz, "Synthesis Of Hydridotriosmium complexes Containing Isomeric μ -Carboxamido, $\{\mu(\text{O,C})\text{-O=C(NHR)}\}$, μ -Formamido, $\{\mu(\text{O,N})\text{-O=C(H)N(R)}\}$, And μ -Iminyl, $\{\mu(\text{C,N})\text{-C(OR')=NR}\}$ Groups. Crystal And Molecular Structure of $\text{Os}_3\{\mu\text{H}, \mu\text{-C(OR')=NCH}_3\}(\text{CO})_{10}$, $\text{R}'=\text{C(=O)NHCH}_3$ ", *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 207–29.
210. G.C. Hsu, W.P. Kossar, and W.D. Jones, "Functionalization of Benzylic Carbon-Hydrogen Bonds. Mechanism and Scope of the Catalytic Synthesis of Indoles with $[\text{Ru}(\text{dmpe})_2]$ ", *Organometallics* **1994**, *13*, 385–96.
211. M.S. Driver and J.F. Hartwig, "Oxidative addition and reductive elimination reactions of trans- $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{NC}_4\text{H}_4)$ and trans,cis- $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{H})_2(\text{CO})(\text{NC}_4\text{H}_4)$ including N-H bond-forming reductive elimination of pyrrole", *Organometallics* **1998**, *17*, 1134–43.
212. J. Fornies, M. Green, J.L. Spencer, and F.G. Stone, "Synthesis and Some Oxidative Addition Reactions of Bis(tricyclohexylphosphine)Platinum", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1006–09.

213. W.D. Jones, L. Dong, and A.W. Myers, "Bond Cleavage Reactions in Oxygen and Nitrogen Heterocycles by a Rhodium Phosphine Complex", *Organometallics* **1995**, *14*, 855-61.
214. E.G. Bryan, B.F.G. Johnson, and J. Lewis, "1,1,2,2,2,3,3,3,3-Decacarbonyl-1-(η -cyclohexa1,3,diene)triangulo-triosmium. A Novel Intermediate in Synthetic Osmium Cluster Chemistry", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1328-30.
215. D. Hedden, D.M. Roundhill, W.C. Fultz, and A.L. Rheingold, "Iridium, Platinum and Palladium complexes of some New Hybrid Aminophosphine Ligands. A Chelate-Assisted N-H Oxidative Addition of Ir(I) and the Structural Characterization of a Novel Ortho-C-Metallate Palladium(II) Complex", *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5014-16.
216. S. Park, D. Hedden, and D.M. Roundhill, "Iridium Hydride Complexes Formed by the Intramolecular N-H Addition of Hybrid Phosphine Amines to Iridium(I)", *Organometallics* **1986**, *5*, 2151-52.
217. D. Hedden and D.M. Roundhill, "Synthesis of new Hybrid Phosphine Amide complexes of Rhodium(I) and Iridium(I). Intramolecular "Chelate-Assisted" Oxidative Addition of an N-H Bond to Iridium(I)", *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 9-15.
218. A.L. Seligson, R.L. Cowan, and W.C. Trogler, "Alkyl and Hydrido Phenoxo Complexes of Nickel(II), Palladium(II), and Platinum(II). Hydrido Amido Complexes of Palladium", *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3371-81.
219. R.L. Cowan and W.C. Trogler, "Syntheses, Reactions, and Molecular Structures of *trans*-Hydrido(phenylamido)bis(triethylphosphine)platinum(II) and *trans*-Hydridophenoxobis(triethylphosphine)platinum(II)", *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4750-61.
220. R.L. Zuckerman and R.G. Bergman, "Structural factors that influence the course of overall [2+2]-cycloaddition reactions between imidozirconocene complexes and heterocumulenes", *Organometallics* **2000**, *19*, 4795-809.
221. K.E. Meyer, P.J. Walsh, and R.G. Bergman, "A Mechanistic Study of the Cycloaddition-Cycloreversion Reactions of the Zirconium Imido Complex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N-T-Bu})(\text{Thf})$ with Organic Imines and Azides", *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 974-85.
222. K.E. Meyer, P.J. Walsh, and R.G. Bergman, "Zirconium-Mediated Imine Metathesis - Synthesis of 2,4-Diaza-1- Zirconiacyclobutanes and the Mechanism of Their Reactions with Imines and Alkynes", *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2669-70.
223. R.L. Zuckerman and R.G. Bergman, "Mechanistic investigation of cycloreversion/cycloaddition reactions between zirconocene metallocycle complexes and unsaturated organic substrates", *Organometallics* **2001**, *20*, 1792-807.
224. J.S. Johnson and R.G. Bergman, "Imidotitanium complexes as hydroamination catalysts: Substantially enhanced reactivity from an unexpected cyclopentadienide/amide ligand exchange", *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2923-24.

-
225. P.J. Walsh, A.M. Baranger, and R.G. Bergman, "Stoichiometric and Catalytic Hydroamination of Alkynes and Allene by Zirconium Bisamides $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NHR})_2$ ", *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1708-19.
226. A.M. Baranger, P.J. Walsh, and R.G. Bergman, "Variable Regiochemistry in the Stoichiometric and Catalytic Hydroamination of Alkynes by Imidozirconium Complexes Caused by an Unusual Dependence of the Rate Law on Alkyne Structure and Temperature", *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2753-63.
227. F. Pohlki and S. Doye, "Der Mechanismus der $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ -katalysierten intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen", *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2361-64.
228. B.F. Straub and R.G. Bergman, "The mechanism of hydroamination of allenes, alkynes, and alkenes catalyzed by cyclopentadienyltitanium-imido complexes: A density functional study", *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4768-71.
229. S. Doye, Bewerbungsvortrag an der Uni Marburg, 2001.
230. E. Haak, I. Bytschkov, and S. Doye, "Intermolecular hydroamination of alkynes catalyzed by dimethyltitanocene", *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 3389-91.
231. H. Siebeneicher and S. Doye, "Dimethyltitanocene Cp_2TiMe_2 : A useful reagent for C-C and C-N bond formation", *J. Prakt. Chem.-Chem. Ztg.* **2000**, *342*, 102-06.
232. E. Haak, H. Siebeneicher, and S. Doye, "An ammonia equivalent for the dimethyltitanocene-catalyzed intermolecular hydroamination of alkynes", *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1935-37.
233. I. Bytschkov and S. Doye, "Microwave-assisted catalytic intermolecular hydroamination of alkynes", *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4411-18.
234. A. Haskel, T. Straub, A.K. Dash, and M.S. Eisen, "Oligomerization and cross-oligomerization of terminal alkynes catalyzed by organoactinide complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3014-24.
235. A. Haskel, J.Q. Wang, T. Straub, T.G. Neyroud, and M.S. Eisen, "Controlling the catalytic oligomerization of terminal alkynes promoted by organoactinides: A strategy to short oligomers", *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3025-34.
236. T.M. Gardener and T. Clark, US Patent No. 4.454.321 (1984), Chem. Abstr. **1984**, 101, 130217t.
237. T.E. Müller and A.K. Pleier, "Intramolecular hydroamination of alkynes catalysed by late transition metals", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 583-87.
238. M. Tokunaga, M. Eckert, and Y. Wakatsuki, "Ruthenium-katalysierte intermolekulare Hydroaminierung terminaler Alkine mit Anilin: eine praktikable Synthese von aromatischen Ketiminen", *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3416-19.
239. T. Kondo, T. Okada, T. Suzuki, and T. Mitsudo, "Ruthenium-catalyzed intramolecular hydroamination of aminoalkynes", *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 149-54.

240. T. Kondo, T. Okada, and T. Mitsudo, "Ruthenium-catalyzed intramolecular oxidative amination of aminoalkenes enables rapid synthesis of cyclic imines", *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 186-87.
241. M. Tokunaga, T. Suzuki, N. Koga, T. Fukushima, A. Horiuchi, and Y. Wakatsuki, "Ruthenium-catalyzed hydration of 1-alkynes to give aldehydes: Insight into anti-Markovnikov regiochemistry", *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11917-24.
242. T. Suzuki, M. Tokunaga, and Y. Wakatsuki, "Ruthenium complex-catalyzed anti-Markovnikov hydration of terminal alkynes", *Org. Lett.* **2001**, *3*, 735-37.
243. M. Tokunaga and Y. Wakatsuki, "Die erste anti-Markovnikov-Hydratisierung terminaler Alkine: Ruthenium(II)-Phosphan-katalysierte Bildung von Aldehyden", *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3024-27.
244. D.R. Coulson, "Catalytic Addition of Secondary Amines to Ethylene", *Tet. Lett.* **1971**, *5*, 429-30.
245. D.R. Coulson, US Patent No. 3.758.586 (1973), Chem. Abstr. **1973**, 79, 125808g.
246. S.E. Diamond, A. Szalkiewicz, and F. Mares, "Reactions of Anilines with Olefins Catalyzed by Group 8 Metal Complexes: N-Alkylation and Heterocycle Formation", *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 490-91.
247. R. Baker and D.E. Halliday, "Ligand Effects in Rhodium Catalyzed Reaction of Butadiene and Amines", *Tet. Lett.* **1972**, 2773-76.
248. R. Baker, A. Onions, R.J. Popplestone, and T.N. Smith, "Reactions of Amines and Active Methylene Compounds with Buta-1,3-diene and Isoprene-Catalysis by Nickel, Cobalt, Rhodium and Iridium Complexes", *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* **1975**, 1133-38.
249. D. Selent, D. Scharfenberg-Pfeiffer, G. Rick, and R. Taube, "Molekül- und Kristallstruktur des trans-Chloro-Ethen-Bis(Piperidin)-Rhodium(I), trans-[RhCl(C₂H₄)(C₅H₁₀NH)₂], eines Präkatalysators für die Hydroaminierung des Ethens", *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 417-23.
250. E. Krukowka, R. Taube, and D. Steinborn, DD Patent No. 296.909 (1991), Chem. Abstr. **1991**, 116, 213993.
251. E. Krukowka, *Untersuchungen zur rhodiumkomplexbekatalysierten Aminierung des Ethens*, Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Hochschule Merseburg, **1989**.
252. C. Hahn, M. Spiegler, E. Herdtweck, and R. Taube, "Complex catalysis, LIV - Synthesis and characterization of organorhodium(I) complexes with the tridentate ligand 2,6-bis(diphenylphosphanylmethyl)pyridine Rh(PNP)R (R = CH₃, C₆H₅) and their reactivity toward ethylene and protic acids", *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1425-32.
253. C. Hahn, M. Spiegler, E. Herdtweck, and R. Taube, "Complex catalysis 55 - Oxidative addition reactions of organorhodium(I) complexes containing the tridentate ligand 2,6-bis(diphenylphosphanylmethyl)pyridine Rh(PNP)R (R = CH₃, C₆H₅) with iodine and methyl iodide and investigation of the reductive elimination", *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 435-40.
254. C. Hahn, A. Vitagliano, F. Giordano, and R. Taube, "Coordination of olefins and N-donor ligands at the fragment 2,6-bis((diphenylphosphino)methyl)pyridine palladium(II). Synthesis, structure,

- and amination of the new dicationic complexes $[\text{Pd}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CHR})(\text{BF}_4)_2]$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Ph}$), *Organometallics* **1998**, *17*, 2060-66.
255. J.-J. Brunet, D. Neibecker, and K. Philippot, "Unexpected Catalytic and Stereoselective Hydroarylation of Norbornene During the Attempted Rhodium-catalysed Hydroamination of Norbornene with Aniline or Diphenylamine", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1215-16.
 256. J.-J. Brunet, D. Neibecker, and K. Philippot, "Rhodium-Mediated 100% Regioselective Oxidative Hydroamination of α -Olefins", *Tet. Lett.* **1993**, *34*, 3877-80.
 257. J.-J. Brunet, G. Commenges, D. Neibecker, and K. Philippot, "Rhodium-catalysed hydroamination-hydroarylation of norbornene with aniline, toluidines or diphenylamine", *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 221-28.
 258. J.-J. Brunet, G. Commenges, D. Neibecker, K. Philippot, and L. Rosenberg, "Reaction of Lithium Anilide with $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ and Related Rhodium(I) Complexes", *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6373-79.
 259. J.-J. Brunet, G. Commenges, D. Neibecker, and L. Rosenberg, "Variable temperature multidimensional NMR study of anionic $\text{Rh}(\text{I})$ anilido $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NHPh})_2^-\text{M}^+$ complexes", *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 117-22.
 260. A. Tillack, H. Trauthwein, C.G. Hartung, M. Eichberger, S. Pitter, A. Jansen, and M. Beller, "Anti-Markovnikov Reactions, Part 8 - Rhodium-catalyzed amination of aromatic olefins", *Mon. Chem.* **2000**, *131*, 1327-34.
 261. M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, J. Herwig, T.E. Müller, and O.R. Thiel, "Anti-Markovnikov functionalizations of unsaturated compounds, Part 5 - The first rhodium-catalyzed anti-Markovnikov hydroamination: Studies on hydroamination and oxidative amination of aromatic olefins", *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1306-19.
 262. M. Beller, O.R. Thiel, H. Trauthwein, and C.G. Hartung, "Anti-Markovnikov functionalizations of unsaturated compounds, Part 7 - Amination of aromatic olefins with anilines: A new domino synthesis of quinolines", *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2513-22.
 263. H. Trauthwein, persönliche Mitteilung.
 264. M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, and T.E. Müller, "Anti-Markovnikov reactions, 6 - Rhodium-catalyzed amination of vinylpyridines: Hydroamination versus oxidative amination", *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1121-32.
 265. H. Trauthwein, A. Tillack, and M. Beller, "New rhodium-catalyzed amination reactions", *Chem. Commun.* **1999**, 2029-30.
 266. M. Beller, O.R. Thiel, and H. Trauthwein, "Catalytic alkylation of aromatic amines with styrene in the presence of cationic rhodium complexes and acid", *Synlett* **1999**, 243-45.
 267. C.G. Hartung, A. Tillack, H. Trauthwein, and M. Beller, "A convenient rhodium-catalyzed intermolecular hydroamination procedure for terminal alkynes", *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6339-43.
 268. R. Dorta, P. Egli, F. Zürcher, and A. Togni, "The $[\text{IrCl}(\text{diphosphine})_2]/\text{Fluoride}$ System. Developing Catalytic Asymmetric Olefin Hydroamination", *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10857-58.

269. J.E. Huheey, *Inorganic chemistry principles of structure and reactivity*, 3rd ed, Harper and Row, Cambridge, **1983**.
270. C. Elschenbroich and A. Salzer, *Organometallchemie eine kurze Einführung*, 3rd ed, Teubner, Stuttgart, **1993**.
271. A.F. Holleman, W. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. ed, de Gruyter, Berlin [etc.], **1995**.
272. R. Jira, "Oxidation of Olefins to Carbonyl Compounds (Wacker Process)" in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils and W.A. Herrmann (Eds), **1996**, Vol. 1, VCH, Weinheim, 374-411.
273. R.L. Cowan and W.C. Troglor, "Regioselective Insertion of Acrylonitrile into the Pt-N-Bond of Hydrido(phenylamido)bis(triethylphosphine)platinum(II). A Model Step for Olefin Amination", *Organometallics* **1987**, 6, 2451-53.
274. A. Panunzi, A. De Renzi, and G. Paiaro, "Addition Reactions on Coordinated Olefinic Ligands. III. *trans* Addition of a Nucleophile to a Platinum(II) Coordinated Simple Olefin", *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3488-89.
275. A. Panunzi, A. De Renzi, R. Palumbo, and G. Paiaro, "Addition Reactions on Coordinated Olefinic Ligands. II. The Reaction between Amines and Monoolefins Coordinated in *cis*-Dichloro(olefin)(*t*-phosphine)platinum(II) Complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3879-83.
276. L.S. Hegedus, B. Åkermark, K. Zetterberg, and L.F. Olsson, "Palladium-Assisted Amination of Olefins. A Mechanistic Study", *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7122-26.
277. B. Åkermark, J.-E. Bäckvall, and K. Zetterberg, "Nucleophilic Addition to π -Olefin-, π -Allyl- and σ -Alkylpalladium Complexes. Examples of "Umpolung" by the Use of Organometallic Reagents", *Acta Chem. Scand. B* **1982**, 36, 577-85.
278. B. Åkermark, J.-E. Bäckvall, L.S. Hegedus, K. Zetterberg, K. Siirala-Hansén, and K. Sjöberg, "Palladium-Promoted Addition of Amines to Isolated Double Bonds", *J. Organomet. Chem.* **1974**, 72, 127-38.
279. A.L. Seligson and W.C. Troglor, "Protonolysis Approach to the Catalytic Amination of Olefins with Bis(phosphine)palladium(II) Dialkyls", *Organometallics* **1993**, 12, 744-51.
280. M. Kawatsura and J.F. Hartwig, "Transition metal-catalyzed addition of amines to acrylic acid derivatives. A high-throughput method for evaluating hydroamination of primary and secondary alkylamines", *Organometallics* **2001**, 20, 1960-64.
281. L.S. Hegedus, G.F. Allen, and E.L. Waterman, "Palladium Assisted Intramolecular Amination of Olefins. A New Synthesis of Indoles", *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2674-76.
282. L.S. Hegedus, G.F. Allen, J.J. Bozell, and E.L. Waterman, "Palladium-Assisted Intramolecular Amination of Olefins. Synthesis of Nitrogen Heterocycles", *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5800-07.
283. L.S. Hegedus, "Synthese und Funktionalisierung von Indolen mit Übergangsmetallen", *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1147-268.

284. O. Löber, M. Kawatsura, and J.F. Hartwig, "Palladium-catalyzed hydroamination of 1,3-dienes: A colorimetric assay and enantioselective additions", *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4366-67.
285. M. Kawatsura and J.F. Hartwig, "Palladium-catalyzed intermolecular hydroamination of vinylarenes using arylamines", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9546-47.
286. U. Nettekoven and J.F. Hartwig, "A new pathway for hydroamination. Mechanism of palladium- catalyzed addition of anilines to vinylarenes", *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1166-67.
287. J. Kiji, S. Nishimura, S. Yoshikawa, E. Sasakawa, and J. Furukawa, "The Amination and Dimerization of Norbornadiene with Nickel, Palladium, and Rhodium Complexes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 2523-25.
288. H.M. Senn, *Transition-Metal-Catalyzed Hydroamination of Alkenes: Theoretical Studies Using Ab Initio Molecular Dynamics*, Dissertation, Fakultät für Chemie der ETH Zürich, **2001**.
289. H.M. Senn, P.E. Blöchl, and A. Togni, "Toward an Alkene Hydroamination Catalyst: Static and Dynamic ab Initio DFT Studies", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4098-107.
290. H.M. Senn, D.V. Deubel, P.E. Blöchl, A. Togni, and G. Frenking, "Phosphane Lone-Pair Energies as a Measure of Ligand Donor Strengths and Relation to Activation Energies", *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2000**, *506*, 233-42.
291. P.E. Blöchl, H.M. Senn, and A. Togni, "Molecular Reaction Modeling from Ab-Initio Molecular Dynamics" in *Transition State Modeling for Catalysis*, D.G. Truhlar and K. Morokuma (Eds), **1999**, American Chemical Society, Washington, DC, 88-99.
292. P.E. Blöchl, "Projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953-79.
293. D. Marx and J. Hutter, *Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation, Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Jülich (Germany), February 21-25th. **2000**, Conference Proceedings in NIC Series 1, John von Neumann Institute of Computing, Jülich, 2000, 301-449.
294. R. Car and M. Parrinello, "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory", *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471-74.
295. H. Trauthwein, persönliche Mitteilung.
296. T.H. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I: Atoms boron through neon and hydrogen", *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-23.
297. R.A. Kendall and T.H. Dunning, "Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions", *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796-806.
298. D.E. Woon and T.H. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminium through argon", *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358-71.
299. Der Exponent entspricht dem Wert der f-Polarisationsfunktion aus dem TZVPP-Basisatz des Turbomol Programmpakets.

300. Die Exponenten wurden im Rahmen dieser Arbeit am HF-Grundzustand des Rh-Atoms für den Basissatz speziell gefittet.
301. M. Bühl, "Density functional computations of transition metal NMR chemical shifts: Dramatic effects of Hartree-Fock exchange", *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 251-57.
302. J.G. Donkervoort, M. Bühl, J.M. Ernsting, and C.J. Elsevier, "Steric and electronic effects on the ^{103}Rh NMR chemical shifts of Rh-I(cyclooctadiene) compounds bearing N-donor ligands", *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 27-33.
303. M. Bühl, "Substituent effects on ^{103}Rh NMR chemical shifts and reactivities. A density functional study", *Organometallics* **1997**, *16*, 261-67.
304. W. Leitner, M. Bühl, R. Fornika, C. Six, W. Baumann, E. Dinjus, M. Kessler, C. Kruger, and A. Rufinska, " ^{103}Rh chemical shifts in complexes bearing chelating bidentate phosphine ligands", *Organometallics* **1999**, *18*, 1196-206.
305. M. Bühl, M. Kaupp, O.L. Malkina, and V.G. Malkin, "The DFT route to NMR chemical shifts", *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 91-105.
306. M. Bühl, M. Hakansson, A.H. Mahmoudkhani, and L. Ohrstrom, "X-ray structures and DFT calculations on rhodium-olefin complexes: Comments on the ^{103}Rh NMR shift-stability correlation", *Organometallics* **2000**, *19*, 5589-96.
307. S. Huzinaga and M. Klobukowski, "Well-Tempered Gaussian Basis Set Expansion of Roothaan-Hartree-Fock Atomic Wavefunctions for Lithium Through Mercury", *J. Mol. Struct.* **1988**, *167*, 1-210.
308. N. Muller, P.C. Lauterbur, and J. Goldenson, "Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Phosphorous Compounds", *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3557-61.
309. H. Spiesscke and W.G. Schneider, "Effect of Electronegativity and Magnetic Anisotropy of Substituents on ^{13}C and ^1H Chemical Shifts in CH_3X and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ Compounds", *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 722-30.
310. **TURBOMOLE**, Version 5.1, R. Ahlrichs, Universität Karsruhe, Karlsruhe, **1999**.
311. **TURBOMOLE**, Version 4.7, R. Ahlrichs, Universität Karsruhe, Karlsruhe, **1997**.
312. M. Von Arnim and R. Ahlrichs, "Performance of parallel TURBOMOLE for density functional calculations", *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746-57.
313. **Gaussian 98**, Revision A3, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian Inc, Pittsburgh PA, **1998**.
314. **Gaussian 98**, Revision A7, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery,

- R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian Inc, Pittsburgh PA, **1999**.
315. MOLPRO is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner and P. J. Knowles with contributions from R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, and T. Thorsteinsson. Copyright, University of Birmingham, 1997.
 316. **PC Spartan Pro**, 5.1, B.J. Deppmeier, A.J. Driessen, W.J. Hehre, T. Hehre, P.E. Klunzinger, L. Lou, and J. Yu, Wavfunction Inc., Irvine, CA, **1996-99**.
 317. P.E.M. Siegbahn, "Electronic structure calculations for molecules containing transition metals" in *Adv. Chem. Phys.* **1996**, Vol. *93*, 333-87.
 318. W. Klopper, K.L. Bak, P. Jorgensen, J. Olsen, and T. Helgaker, "Highly accurate calculations of molecular electronic structure", *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics* **1999**, *32*, R103-R30.
 319. T.H. Dunning, "A road map for the calculation of molecular binding energies", *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9062-80.
 320. J.M. Martell, J.D. Goddard, and L.A. Eriksson, "Assessment of basis set and functional dependencies in density functional theory: Studies of atomization and reaction energies", *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1927-34.
 321. W. Koch and M.C. Holthausen, in *A chemist's guide to density functional theory*, **2000**, Wiley-VCH, Weinheim ; New York, table 9-5, p 148.
 322. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, and J.A. Pople, "Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation", *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1063-79.
 323. R. Neumann and N.C. Handy, "Investigations Using the Becke-Roussel Exchange Functional", *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 381-86.
 324. M.R.A. Blomberg, P.E.M. Siegbahn, and M. Svensson, "Comparison of results from parametrized configuration interaction (PCI-80) and from hybrid density functional theory with experiments for first row transition metal compounds", *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9546-54.
 325. M.C. Holthausen, C. Heinemann, H.H. Cornehl, W. Koch, and H. Schwarz, "The Performance of Density-Functional Hartree-Fock Hybrid Methods - Cationic Transition-Metal Methyl Complexes MCH_3^+ ($M=Sc-Cu, La, Hf-Au$)", *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4931-41.
 326. A. Ricca and C.W. Bauschlicher, "The MCH_2^+ Systems - Do $ScCH_2^+$ and $TiCH_2^+$ Have C_s or C_{2v} Symmetry and a Comparison of the B3LYP Method to Other Approaches", *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 150-57.

327. C.W. Bauschlicher, H. Partridge, and G.E. Scuseria, "A Comparison of the Coupled Cluster and Internally Contracted Coupled Pair Functional Levels of Theory for the Calculation of the MCH^{2+} Binding Energies from $\text{M}=\text{Sc}$ to Cu ", *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7471-73.
328. M. Blomberg, "Configuration Interaction: PCI-X and Applications" in *Encyclopedia of computational chemistry*, N.L. Allinger and P.v.R. Schleyer (Eds), **1998**, Vol. 1, Wiley, Chichester [etc.], 497-507.
329. Z.M. Hu and R.J. Boyd, "An assessment of theoretical methods for the study of transition metal carbonyl complexes: $\text{Cl}_2\text{Rh}(\text{CO})_2^-$ and $\text{Cl}_2\text{Rh}(\text{CO})^-$ as case studies", *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9393-401.
330. H.M. Colquhoun, S.M. Doughty, J.F. Stoddard, and D.J. Williams, "Kronenether-Metallkomplex-Wechselwirkung in der zweiten Koordinationssphäre: Additionsverbindungen aus kationischen Rhodiumkomplexen und Dibenzo-[3n]krone-n", *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 232-34.
331. D.R. Alston, A.M.Z. Slawin, J.F. Stoddard, and D.J. Williams, "Makrobicyclische Polyether als V-förmige Wirtmoleküle für cis-Diamin-Übergangsmetall-Komplexe", *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 804-05.
332. H.M. Colquhoun, S.M. Doughty, J.F. Stoddard, A.M.Z. Slawin, and D.J. Williams, "Second-sphere Co-ordination of Cationic Rhodium complexes $[\text{Rh}(\text{L})(\text{NH}_3)_2]^+$ by Dibenzo-3n-crown-n Ethers Solution. ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Studies and X-Ray Crystal Structures." *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1639-43.
333. V. Jonas, G. Frenking, and M.T. Reetz, "Comparative Theoretical-Study of Lewis Acid-Base Complexes of BH_3 , BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , and SO_2 ", *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741-53.
334. N.C. Baenziger, E.A. Mottel, and J.R. Doyle, "Structure of Bis(1,5cyclooctadiene)rhodium(I) hexacarbonyl-tri- μ -chlorodirhenate", *Acta Cryst. Sect. C* **1991**, *47*, 539-41.
335. D.G. Dick and D.W. Stephan, "Synthesis and Structural Studies of Rhodium Complexes of Phosphorous-Sulfur Ligands", *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1870-75.
336. Y.W. Yared, S.L. Miles, R. Bau, and C.A. Reed, "The First Formally Three-Coordinate d^8 Complex: Tris(triphenylphosphine)rhodium(I) Perchlorate and Its Novel Structure", *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7076-78.
337. C.B. Knobler, T.B. Marder, E.A. Mizusawa, R.G. Teller, J.A. Long, P.E. Behnken, and M.F. Hawthorne, "Metallacarboranes in Catalysis 4: Structure of *closo* and *exo-nido*-Phosphinerhodacarboranes and a $[(\text{PPh}_3)_3\text{Rh}]^+[\text{nido-7R-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ salt." *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2990-3004.
338. L.A. Bengtsson, B.T. Heaton, J.A. Iggo, C. Jacob, G.L. Monks, J. JRatnam, and A.K. Smith, "Kinetics of Ligand Exchange in Rhodium(I) and Rhodium(III) Complexes from Magnetisation-transfer Measurements; the Crystal Structure of $[(\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)_3]\text{ClO}_4$ ", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1857-65.

-
339. M.R. Mc Lean, R.C. Stevens, R. Bau, and T.F. Koetzle, "Location of the Elusive Hydride Ligand in $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ via a Neutron Diffraction Analysis", *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 166, 173-75.
340. R.W. Baker and P. Pauling, "The Crystal and Molecular Structure of Tetrakisphosphinerhodium(I)hydride", *Chem. Commun.* **1969**, 1495-96.
341. A. Ricca and C.W. Bauschlicher, "A correlation-consistent basis set for Fe", *Theor. Chem. Acc.* **2001**, 106, 314-18.
342. C.W. Bauschlicher, "TiCl, TiH, and TiH^+ bond energies: a test of a correlation- consistent Ti basis set", *Theor. Chem. Acc.* **1999**, 103, 141-45.
343. K. Wichman, *Quantenchemische Untersuchungen zur Bindung von Phosphanliganden in Übergangsmetallkomplexen*, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie der Universität Marburg, **2000**.
344. M.L. Mc Kee, "MNDO and Ab-Initio Study of the Mechanism of Organo-Lithium Amination By Lithium Alkoxyamides", *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 859-64.
345. G. Raspoet, M.T. Nguyen, S. Kelly, and A.F. Hegarty, "Amination of ketenes: Evidence for a mechanism involving enols of amides as intermediates", *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9669-77.
346. H.F. Koch, L.A. Girard, and D.M. Roundhill, "Addition of water and ammonia to the carbon-carbon double bond of acyclic alkenes and strained bicyclic dienes; a computational study", *Polyhedron* **1999**, 18, 2275-79.
347. T.E. Daubert and R.P. Danner eds., *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*. Taylor & Francis, Washington, DC, **1993**—.
348. *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, Springer 1975-87, Berlin etc.
349. J. Cioslowski, M. Schimeczek, G. Liu, and V. Stoyanov, "A set of standard enthalpies of formation for benchmarking, calibration, and parametrization of electronic structure methods", *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9377-89.
350. G. Erker, M. Riedel, S. Koch, T. Jödicke, and E.U. Würthwein, "Preparation of Stable Primary Enamines: 1-Aminobutadiens by Allyl Grignard Addition to Aryl Cyanides Followed by Controlled Hydrolysis", *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5284-90.
351. M.R. Ellenberger, D.A. Dixon, and W.E. Farneth, "Proton Affinities and the Site of Protonation of Enamines in the Gas Phase", *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5377-82.
352. M.R. Ellenberger, R.A. Eades, M.W. Thomsen, W.E. Farneth, and D.A. Dixon, "Proton Affinities of Ethylidenimine and Vinylamine", *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7151-54.
353. R.A. Eades, D.A. Weil, M.R. Ellenberger, W.E. Farneth, D.A. Dixon, and H. Douglass, "Electronic Structure of Vinylamine. Proton Affinity and conformational Analysis", *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5372-77.
354. C. Hartung, M. Beller, unveröffentlichte Ergebnisse
355. S. Cabani, P. Gianni, V. Mollica, and L. Lepori, "Group Contributions to the Thermodynamic Properties of Non-Ionic Organic solutes in Dilute Aqueous Solution", *J. Sol. Chem.* **1981**, 10, 563-95.

356. R.P. Hughes, "Rhodium" in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F.G.A. Stone, and E.W. Abel (Eds), **1982**, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford, a.o., 277-540.
357. R.P. Sharp, "Rhodium" in *Comprehensive organometallic chemistry II. A review of the literature 1982-1994*, E.W. Abel, F.G.A. Stone, and G. Wilkinson (Eds), **1982**, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford a.o., 115-302.
358. J.F. Young, J.A. Osborn, F.H. Jardine, and G. Wilkinson, "Hydride Intermediates in Homogeneous Hydrogenation Reactions of Olefins and Acetylenes using Rhodium Catalysts", *Chem. Commun.* **1965**, 131-32.
359. W.S. Knowles, "Asymetric Hydrogenation", *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106-12.
360. M.F. Lappert, *Metal and metalloid amides syntheses, structures, and physical and chemical properties*, Chichester Horwood; New York a.o. Wiley, **1980**.
361. J. Scheerer, G. Huttner, O. Walter, B.C. Janssen, and L. Zsolnai, "Tripod-Rhodium-COD-Komplexe: Synthese, Struktur, Dynamik und Katalyse", *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1603-15.
362. J.L. Bookham, D.M. Smithies, and M.T. Pett, "Dynamic coordinative exchange in rhodium(I) complexes of chiral diphosphines bearing pendant pyridyl donor groups", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 975-80.
363. Y. Ohga, Y. Iitaka, and K. Achiwa, "The Crystal Structure of Cycloocta-1,5-diene-4-diphenylphosphino-2-diphenylphosphinomethylpyrrolidine(PPM)-Rhodium(I) Perchlorate", *Chem. Lett.* **1980**, 861-64.
364. L.M. Haines and E. Singleton, "Cationic Oxygen Adducts from Rhodium and Indium Carbonyl Salts", *J. Organomet. Chem.* **1971**, 30, C81-83.
365. L.M. Haines, "Addition and Oxidative Addition Reactions of Some Cationic Complexes of Rhodium(I)", *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1693-99.
366. M.L. Wu, M.J. Desmond, and R.S. Prago, "Spectroscopic and Calorimetric Titration Studies of the Reaction of Chloro-Bridged Rhodium(I)-Dimers with Trimethylphosphite", *Inorg. Chem.* **1979**, 16, 679-86.
367. P. Rigo and M. Bressan, "Cationic complexes of Rhodium(I) and Iridium(I) with Secondary Phosphines and Related Compounds", *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 220-23.
368. R.R. Schrock and J.A. Osborn, "Preparation and Properties of some Cationic Complexes of Rhodium(I) and Rhodium(III)", *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2397-407.
369. D. Zhao and R. Bau, "Structure of $\text{HRh}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ and $\text{HRh}(\text{PPh}_2\text{Me})_4$ ", *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 269, 162-66.
370. S.J. La Placa and J.A. Ibers, "Crystal and Molecular Structure of Tris(triphenylphosphine) Rhodium Carbonylhydride", *Acta Cryst.* **1965**, 18, 511-19.
371. F. Maspero, E. Perrotti, and F. Simonetti, "New Cationic Rhodium(I) Complexes: the unusual conformation of the Ethylene Ligands in $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{CN})][\text{BF}_4]$ ", *J. Organomet. Chem.* **1972**, 38, C43-45.

-
372. H. Werner and R. Freser, "Synthese und Reaktivität von η^5 -Indenylphosphinrhodium(I) und -rhodium(III) Komplexen", *Z. Naturforsch.* **1980**, *35*, 689-93.
373. G. Mestroni, A. Camus, and G. Zussinovich, "Complexes of Rhodium(I) with 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline", *J. Organomet. Chem.* **1994**, *65*, 119-29.
374. B. Cetinkaya, M.F. Lappert, and S. Torroni, "Amides of Rh(I) and Ru(II), $[\text{Rh}(\text{NR}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{RuH}(\text{NR}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R}=\text{Me}_3\text{Si}$): Novel Low Coordination Number d^8 and d^6 Metal Complexes", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 843-44.
375. C.J. Elsevier, B. Kowall, and H. Kragten, "Steric and Electronic Effects on the ^{103}Rh NMR Shifts of (cod)Rh(phosphine) Complexes", *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4836-39.
376. J.M. Ernsting, C.J. Elsevier, and W.G.J. de Lange, "Inverse Two-Dimensional ^{31}P , $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ NMR of Cationic Rhodium(I) Complexes Containing chelating Diphosphines", *Magnetic Resonance in Chemistry* **1991**, *29*, 5118-24.
377. C. van Wüllen, "A comparison of density functional methods for the calculation of phosphorus-31 NMR chemical shifts", *PCCP Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2137-44.
378. S. Patchkovskii and T. Ziegler, "Phosphorus NMR chemical shifts with self-interaction free, gradient-corrected DFT", *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1088-99.
379. Y. Ruiz-Morales and T. Ziegler, "A theoretical study of ^{31}P and ^{95}Mo NMR chemical shifts in $\text{M}(\text{CO})_5\text{PR}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{F}$, and Cl) based on density functional theory and gauge-including atomic orbitals", *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3970-76.
380. M. Kaupp, "Interpretation of ^{31}P -NMR coordination shifts for phosphane ligands. Ab initio ECP/DFT study of chemical shift tensors in $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L}=\text{PH}_3, \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{PF}_3, \text{PCl}_3$ ", *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 535-44.
381. E. Krukowka, *Untersuchungen zur rhodiumkomplekxkatalytischen Aminierung des Ethens*, Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften der Thechnische Hochschule Merseburg, **1989**, 47.
382. M. Dunaj-Jurco, J. Kozisek, D. Steinborn, E. Krukowka, and R. Taube, *28th Int. Conf. Coord. Chem.*, Gera **1990**, Proceedings, 1990, 1, 3.
383. F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, Fifth ed, John Wiley, New York [etc.], **1988**.
384. Z. Lin and M.B. Hall, "Theoretical Studies of Organometallic Reaction Mechanisms. 2. The Trans Effect in Square-Planar Platinum(II) and Rhodium(I) Substitution Reactions", *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 646-51.
385. T.A. Halgren, "Merck molecular force field .1. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94", *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 490-519.

386. T.A. Halgren, "Merck molecular force field .2. MMFF94 van der Waals and electrostatic parameters for intermolecular interactions", *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 520-52.
387. T.A. Halgren, "Merck molecular force field .3. Molecular geometries and vibrational frequencies for MMFF94", *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 553-86.
388. T.A. Halgren and R.B. Nachbar, "Merck molecular force field .4. Conformational energies and geometries for MMFF94", *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 587-615.
389. T.A. Halgren, "Merck molecular force field .5. Extension of MMFF94 using experimental data, additional computational data, and empirical rules", *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 616-41.
390. B. Denise and G. Pannetier, "Etude de la réaction de (MCldiène)₂ avec les dérivés du phosphore(III) (M=Rh avec diène=cod,nbd; M=Ir avec diène=cod)", *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 155-64.
391. K. Kawakami, K. Take-Uchi, and T. Tanaka, "Synthesis of some Rhodium(I) Complexes containig Isocyanides and Phosphites, Phosphonites, or Phosphinites and their Reactions with Cycloolefins", *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 877-81.
392. D. Sinou and H.B. Kagan, "Catalyse asymétrique par le complexe cationique [Rh(COD)(+)(DIOP)]⁺ClO₄⁻", *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114*, 325-37.
393. C. Cocevar, G. Mestroni, and A. Camus, "Synthesis of new cationic complexes of Rhodium(I)", *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 389-95.
394. D. Heller, H.J. Drexler, A. Spannenberg, B. Heller, J.S. You, and W. Baumann, "Zum inhibierenden Einfluss aromatischer Lösungsmittel auf die Katalysatoraktivität bei asymmetrischen Hydrierungen", *Angew. Chem.* **2002**, *115*, 814-17.
395. I.D. Gridnev, M. Yasutake, N. Higashi, and T. Imamoto, "Asymmetric hydrogenation of enamides with Rh-BisP* and Rh- MiniPHOS catalysts. Scope, limitations, and mechanism", *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5268-76.
396. I.D. Gridnev, N. Higashi, K. Asakura, and T. Imamoto, "Mechanism of asymmetric hydrogenation catalyzed by a rhodium complex of (S,S)-1,2-bis(tert-butylmethylphosphino)ethane. Dihydride mechanism of asymmetric hydrogenation", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7183-94.
397. P. Hübler and J. Bargon, "In-situ Transfer von Parawasserstoff-induzierter Kernspinpolarisation - strukturelle Charakterisierung von Hydrierintermediaten", *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3849-52.
398. P. Hübler, R. Giernoth, G. Kümmerle, and J. Bargon, "Investigating the kinetics of homogeneous hydrogenation reactions using PHIPNMR spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5311-18.
399. R. Giernoth, P. Hübler, and J. Bargon, "Intermediäre Produktanbindung bei der homogenen Hydrierung von Styrolderivaten mit Parawasserstoff und kationischen Rh(I)-Katalysatoren", *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2649-51.
400. J.M. Townsend and J.F. Blount, "Crystal Structure of (η⁶-Hexadeuteriobenzene)[(1R,2R)-trans-1,2-Bis((Diphenylphosphino)Methyl)Cyclobutane]Rhodium(I) perchlorate - a

- Model for the Resting State of an Asymmetric Hydrogenation Catalyst", *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 269-71.
401. P. Deuflhard, A. Hohmann, and F.A. Bornemann, *Numerische Mathematik*, de Gruyter, Berlin, **1991**, 2 Bd.
 402. **MuPad**, version 2.5, MuPAD Research Group and SCIFace Software; see <http://www.mupad.de>, Paderborn, **2002**.
 403. D.G. Musaev and K. Morokuma, "Potential Energy Surfaces of Transition-Metal-Catalyzed Chemical Reactions", *Adv. Chem. Phys.* **1996**, *95*, 61-128.
 404. *Transition state modeling for catalysis developed from a symposium sponsored by the Division of Computers in Chemistry at the 215th National Meeting of the American Chemical Society, Dallas, Texas, March 29-April 2, 1998*, ed. D.G. Truhlar, American Chemical Society, Washington, DC, **1999**.
 405. M. Torrent, M. Sola, and G. Frenking, "Theoretical Studies of Some Transition-Metal-Mediated Reactions of Industrial and Synthetic Importance", *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439-93.
 406. D.P. White, "Computational Approaches to the Quantification of Steric Effects" in *Computational Organometallic Chemistry*, T.R. Cundari (Ed.), **2001**, Marcel Dekker Inc, New York, Basel, 39-67.
 407. S. Sakaki, K. Maruta, and K. Ohkubo, "Ab Initio MO Study of Palladium-Assisted Nucleophilic Attack on a Coordinated Olefin: Semiquantitative Understanding of the Reaction and the Mechanism of Palladium Acceleration", *Inorganic Chemistry* **1987**, *26*, 2499-505.
 408. M.R.A. Blomberg, P.E.M. Siegbahn, and M. Svensson, "Theoretical Study of the Activation of the N-H Bond in Ammonia by Second Row Transition Metal Atoms", *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4218-25.
 409. P.E.M. Siegbahn and M.R.A. Blomberg, "Oxidative Addition Reactions" in *Theoretical Aspects of Homogeneous Catalysis*, P.W.N.M. van Leeuwen, K. Morokuma, and J.H. van Lenthe (Eds), **1995**, Kluwer, Dordrecht, 15-63.
 410. S.A. Macgregor, "Theoretical study of the oxidative addition of ammonia to various unsaturated low-valent transition metal species", *Organometallics* **2001**, *20*, 1860-74.
 411. D. Milstein, "Cis-Alkyliridium and Cis-Acylrhodium and Cis-Acyliridium Hydrides - Model Intermediates in Homogeneous Catalysis", *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 221-26.
 412. D. Milstein, "The 1st Isolated, Stable Cis-Hydridoalkylrhodium Complexes and Their Reductive Elimination-Reaction", *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5227-28.
 413. J. Halpern and C.S. Wong, "Hydrogenation of Tris(Triphenylphosphine)Chlororhodium(I)", *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1973**, 629-30.
 414. G.P. Rosini, F.C. Liu, K. Krogh-Jespersen, A.S. Goldman, C.B. Li, and S.P. Nolan, "Thermodynamics of addition of H₂, CO, N₂, and C-H bonds to M((PPr₃)-Pr-*i*)₂Cl (M = Ir, Rh). An unprecedented metal-carbonyl bond strength", *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9256-66.
 415. M.T. Benson and T.R. Cundari, "Transition metal-catalyzed alkane dehydrogenation", *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 91-100.

- 416. T.R. Cundari, "Calculation of a Methane C-H Oxidative Addition Trajectory - Comparison to Experiment and Methane Activation by High-Valent Complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 340-47.
- 417. N. Koga and K. Morokuma, "SiH, SiSi, and CH Bond Activation by Coordinatively Unsaturated RhCl(PH₃)₂ - Ab-Initio Molecular-Orbital Study", *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6883-92.
- 418. M.D. Su and S.Y. Chu, "Theoretical model for insertion of the 16-electron species [CpM(L)] into saturated hydrocarbons. A [CpM(CO)]+CH₄ (M=Ru-, Os-, Rh, Ir, Pd⁺, Pt⁺) case study", *Organometallics* **1997**, *16*, 1621-27.
- 419. P.E.M. Siegbahn, "Comparison of the C-H activation of methane by M(C₅H₅)(CO) for M=cobalt, rhodium, and iridium", *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1487-96.
- 420. P.M. Margl, T. Ziegler, and P.E. Blöchl, "Reaction of Methane with Rh(PH₃)₂Cl: A Dynamical Density Functional Study", *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12625-34.
- 421. D.G. Musaev and K. Morokuma, "Ab Initio Molecular Orbital Study of Oxidative Addition of H₂ and CH₄ to the RhCl(CO)(PH₃)₂ complex", *J. Organomet. Chem.* **1995**, *504*, 93-105.
- 422. C. Hartung, persönliche Mitteilung.